This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Chem
1009.01.4

Chem 360.101.9

Harvard College Library

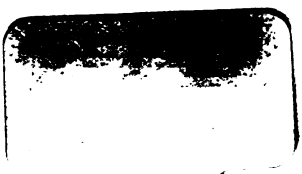
FROM THE BEQUEST OF

GEORGE HAYWARD, M.D.,

OF BOSTON,

(Class of 1809).

SCIENCE CENTER LIBRARY



17232

Die Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen.

Mit besonderer Berücksichtigung

dor

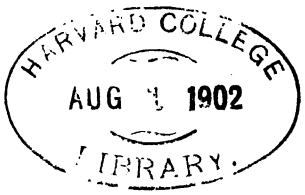
in der Galvanotechnik üblichen Arbeitsweisen.

Von

Dr. Eduard Jordis.

Mit 11 Figuren und 2 Tafeln.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1901.



Case 3609.01.9

HARVARD COLLEGE
AUG 1 1902
LIBRARY.

Harvard fund.

Meiner lieben Mutter

in herzlicher Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 1

Die galvanotechnischen Arbeitsweisen 4

Einteilung:

I. Alleiniger Zweck Metall 5

II. Galvanoplastik im weitesten Sinne 6

1. walzbare Bleche 6

2. geformte Gegenstände 8

a) technische Artikel 9

b) Kunstgegenstände 12

c) Matrizen 14

d) Plattierung 15

Unterschied von Galvanoplastik und Galvanostegie 17

III. Galvanostegie; Handbücher 21

1. Gold 25

2. Platin und Palladium 29

3. Silber 33

Schwammige Metalle 38

4. Kupfer und seine Legierungen 39

Messing 47

5. Zinn 52

6. Antimon und Arsen 54

7. Blei 56

8. Nickel und Kobalt 57

9. Eisen 63

10. Zink 66

Reduktion von Indigo 69

Lactatbäder 75

Galvanostegische Einrichtung 80

Theoretischer Teil 84

Vorhandene Messmethoden 96

Le Blanc-Fuchs 96

Glaser 97

Bose 99

Seite

Eigene Messungen 101
Apparatur 104
Art der Messung 107
Darstellung durch Kurven 112
Tabellen 116, 120
Diskussion 116
Zusammenfassung 117
Tafeln 128
Nachwort 130
Urheber-Verzeichnis 131
Sach-Verzeichnis 135

Druckfehler.

Seite 6 Anm. 7 Ulke statt Uhle
„ 6 Z. 1 v. o. } Bridgman statt -gem-
„ 7 Z. 1 v. u. }
„ 7 Anm. 5 } Mylius u. statt Mylius &
„ 8 Z. 4 v. o. }
„ 14 Anm. 2 Nussbaum einfügen
„ 37 Z. 7 v. u. Kistiakowsky statt -ki
„ 45 Z. 3 v. u. Heimrod statt -rood
„ 54 Anm. 2 Eijk statt Eyk
„ 55 „ 1 Pfeifer statt -ff-
„ 56 „ 3 Zeitschr. f. phys. Ch. 7 statt 8
„ 63 „ 4 Giglio statt -li
„ 64 „ 1 Hillairet statt -leur-
„ 66 Z. 15 v. o. Toepffer statt Töp-

Einleitung.

Die neuen Anschauungen und Methoden, welche der physikalisch-chemischen Forschung zu verdanken sind, haben die Thätigkeit auf dem gesamten Gebiete der Chemie wesentlich belebt, indem sie einer zielbewussten Arbeit neue Gesichtspunkte und neue Wege eröffneten; dadurch wurden auch auf solchen Gebieten, welche schon lange und gründlich bearbeitet waren, zahlreiche Erfolge aller Art gezeitigt. Der noch fast jungfräuliche Boden der Elektrochemie war für die neue Saat natürlich besonders empfänglich! Hier eröffneten sich in Menge weite Arbeitsfelder, deren eifrige Bebauung reichste Ernte verspricht und der Elektrochemie zu einem ungewöhnlich schnellen Aufschwung verholfen hat.

Wie aber die analytische Chemie, trotzdem sie eines der ältesten und bestbestellten Gebiete der reinen Chemie ist, erst recht spät und nur zögernd die gebotenen Anregungen ausnützte, so hat in der Elektrochemie die Galvanoplastik und Galvanostegie, trotzdem — oder vielleicht gerade weil — sie über vorzüglich ausgearbeitete Verfahren verfügt, aus den neuen Anschauungen noch nicht den möglichen und sicher beträchtlichen Nutzen gezogen.

Die Gründe hierfür sind mancherlei Art. Den hauptsächlichsten möchte ich darin sehen, dass heute, im Gegensatz zu früheren Zeiten, nur auf sehr wenigen Hochschulen für dieses Fach Interesse herrscht. So erfährt der junge Chemiker nur selten von diesen Dingen und hat noch seltener Gelegenheit praktisch darin zu arbeiten. Der Praktiker aber, der grossen Betrieben vorsteht, hat nicht die Zeit, auftauchende Fragen in mühsamer und langwieriger Forschung zu beantworten, zumal er seine Verfahren meist so in der Hand hat, dass er den eintretenden Schwierigkeiten ohne allzu grosse Mühe begegnen kann. Und dem kleinen, in der Mehrzahl der Fälle handwerksmässig arbeitenden Plattierer fehlen überhaupt alle Vorkenntnisse, die ihm die Forschung ermöglichen könnten.

Und doch liegt hier ein Gebiet vor, das nicht nur wirtschaftlich, sondern auch wissenschaftlich grosse Bedeutung besitzt.

Denn man hat es hier mit Arbeitsweisen zu thun, die in jahrzehntelanger praktisch-experimenteller Arbeit aufs genaueste nach allen Richtungen hin durchgearbeitet und gründlich erprobt worden sind. Sie stellen das Maximum dessen dar, was auf diesem Wege überhaupt erreichbar ist. Dagegen hat eine wissenschaftliche Bearbeitung des praktisch Gewonnenen nur in sehr bescheidenem Maasse stattgefunden. Für eine solche ist natürlich diese genaue empirische Kenntnis der Versuchsbedingungen, welche gestattet, weitaus in den meisten Fällen vorher zu übersehen, welche Erfolge man von den angewandten Mitteln zu erwarten hat, die denkbar günstigste Vorbedingung. Man kann ohne weiteres die neuen Ansichten und Messmethoden anwenden und ist dabei stets sicher, die für den fraglichen Zweck besten Versuchsbedingungen unter der Hand zu haben. Variiert man nun in geeigneter Weise, wobei man wiederum die Art der eintretenden Änderung vorauskennt, so muss man nach und nach ein quantitatives Zahlenmaterial erlangen, das geeignet ist, über die einschlägigen Verhältnisse mehr oder weniger ausgiebig Klarheit zu schaffen.

Bei solcher Forschung muss die Technik gewinnen, weil sie, vom „Rezept“ befreit, bewusst nach Regeln und Gesetzen arbeiten lernt, aber auch die Wissenschaft, weil sie in ein Gebiet vordringt, auf dem sie noch kaum thätig war, das ihr allerdings zum grossen Teil auch ungewöhnlich gehäufte Schwierigkeiten darbietet.

Aus dem Gesagten ergiebt sich von selbst, dass eine solche wissenschaftliche Durcharbeitung zuerst die in der Galvanotechnik üblichen Verfahren, besonders die sogenannten Bäder und deren Rezepte von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu untersuchen hat, wobei vorher praktisch-experimentelle Erfahrungen zu erwerben sind, danach das sammeln muss, was an wissenschaftlichen Arbeiten einschlägig ist und endlich das Material zu ergänzen, die vorhandenen Messmethoden anzuwenden und nach Bedarf neue zu ersinnen haben wird.

Auf den folgenden Seiten ist der Versuch unternommen worden, einen Beitrag zur Lösung dieses Problemes zu geben. Die eigenen noch zuerst rein empirisch-experimentellen, dann exakte Messungen anstrebenden Arbeiten knüpfen an meine Mitteilungen[1]) vom Jahre 1895

1) Zeitschrift f. Elektrochemie II (1895), 147.

an und haben mich mit einigen Unterbrechungen bisher beschäftigt. Es war dabei hauptsächlich die Unmöglichkeit „rein chemisch“ mit der Materie fertig zu werden, welche mich vor zwei Jahren zum eingehenderen Studium der physikalisch-chemischen Methoden veranlasste, um aus denselben für die beabsichtigte Arbeit Nutzen zu ziehen. Bei diesen Bestrebungen erfreute ich mich des Interesses und der Unterstützung der Herren Professoren Nernst und Geheimrat Ostwald, denen ich vielen Dank schulde. Die am Schlusse zu besprechende Messmethode habe ich bei einem längeren Aufenthalt in Leipzig im Institute des Herrn Ostwald ausgearbeitet; dabei waren mir die Anregungen, welche ich gesprächsweise von den Herren Dr. Bredig und besonders Dr. Luther erhielt, von grossem Wert. Allen genannten Herren spreche ich auch hier gerne meinen Dank aus. Die weitere Durcharbeitung der Methode sowie alle anderen Versuche nahm ich in meinem Privatlaboratorium vor.

Der Erfolg der bisherigen Arbeit besteht hauptsächlich in einer gewissen Sichtung des vorhandenen Materials. Diese ist recht schwierig! Denn die technische Litteratur ist in allerlei schwer zugänglichen Zeitschriften zerstreut, deren vollständige kritische Durchsicht eine langwierige Arbeit für sich wäre[1], und die wissenschaftlichen Untersuchungen sind alle von ganz anderen Gesichtspunkten aus angestellt, so dass man hier vielfach auf Zufallsfunde angewiesen ist. In die technischen Fragen gaben indessen die galvanotechnischen Handbücher genügenden Einblick, die ich daher vor allem heranzog; als ausgezeichnete Führer in das theoretische Gebiet bewährten sich mir die Bücher der Herren G. Wiedemann: Die Lehre von der Elektricität, II. Bd.[2]) und W. Ostwald: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie[3]) und: Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre[4]). Die angeführte Litteratur ist also durchaus nicht vollständig! Schon die Fülle des Materials machte eine Auswahl nötig, bei der ich anstrebte, das wichtige oder typische zu bringen.

Eine Lösung des Problems darf man im folgenden nicht erwarten. Es muss mir genügen, auf dies so wichtige Gebiet aufmerksam gemacht und eine Fülle offener Fragen aufgewiesen zu haben.

1) Inzwischen hat Herr Dr. F. Peters (Elektrometallurgie u. Galvanotechnik, A. Hartleben, 1900, 4 Bände) eine Sammlung des Materials vorgenommen.

2) Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1894. II. Aufl.

3) W. Engelmann, Leipzig 1897, II. Aufl.; bei demselben vermisst man ungern die Angabe wenigstens der grundlegenden Litteratur.

4) Veit & Comp., Leipzig, 1896.

Die galvanotechnischen Arbeitsweisen.

Die Galvanotechnik beschäftigt sich, ganz allgemein gesprochen, mit der Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen. Die Zwecke, zu denen sie es unternimmt, mittels elektrischer Ströme die verschiedenen Metalle aus ihren Lösungen abzuscheiden, sind mannigfacher Art und bestimmen wesentlich die Art und Weise der Arbeit. Man gewinnt daher einen guten Überblick, wenn man die üblichen Verfahren nach ihrem Zweck zusammenstellt. Es ergeben sich dann zwanglos drei Abteilungen, z. T. mit mehreren Gruppen, in denen jedesmal die Arbeitsweise nach gleichen grösseren Gesichtspunkten geregelt wird. Man erhält so folgende Einteilung:

I. Alleiniger Zweck ist das Metall; Form und Farbe sind Nebensache.

II. Die Form ist Hauptsache, weniger die Farbe: Galvanoplastik im weitesten Sinne.

1. Erzeugung walzbarer Bleche.
2. Herstellung geformter Gegenstände:
   a) technische Artikel ohne Kunstwert,
   b) Kunstgegenstände,
   c) Abformung von „Matrizen“,
   d) Plattierung in dicken Schichten.

(2a, b und c: Galvanoplastik im engeren Sinne.)

III. Farbe und Aussehen sind Hauptsache: Galvanostegie.

Eine solche Einteilung gilt, wie ja meistens, natürlich nur in grossen Zügen. Es finden vielfache Übergänge statt, besonders von einzelnen Gruppen der II. Abteilung zur III., und es wird mancher das eine oder andere Verfahren in eine andere Gruppe weisen wollen. Meinen Betrachtungen legte ich das angeführte Schema zu Grunde, über dessen Brauchbarkeit der Erfolg entscheiden mag.

I.

Die erste Abteilung umfasst hauptsächlich nasse elektrometallurgische Verfahren, bei denen man mit möglichster Zeitersparnis ein Edelmetall gewinnen will. Ihre Anwendung auf unedle Metalle, wenn diese nicht in dichter Form abgeschieden werden können, erscheint zwar durchaus rationell, weil sich der elektrochemische Prozess billig gestalten liesse, scheitert aber bisher noch an den Kosten und Schwierigkeiten des späteren Einschmelzens, bei dem die feine pulverige oder krystallinische Art des Erzeugnisses grosse Verluste besonders durch Oxydation bedingt. Dagegen ist die Abscheidung der Edelmetalle: des Goldes[1]) aus den Cyanidlaugen und bei der Raffination[2]), und des Silbers bei der Scheidung[3]) Gegenstand von Grossbetrieben. Allgemeine Gesichtspunkte aufzustellen ist hierbei schwierig, weil bei Edelmetallen die Rücksicht auf Zeitgewinn, d. h. hier Zinsenersparnis, dazu führt, nicht immer elektrochemisch am billigsten zu arbeiten. Denn schnelle Arbeit ist wie gewöhnlich, so auch hier, teuerer als eine geregelte, dem elektrolytischen Prozess möglichst angepasste. Man kann nur sagen, dass alle Mittel, welche die Ausscheidung beschleunigen, wie Erwärmung, Laugenbewegung, Anbringung mechanischer Rührvorrichtungen[4]), Konzentration der Lösungen und dergl. vorteilhaft erscheinen und auch thatsächlich sinngemäss verwendet werden.

In neuerer Zeit mehren sich die Vorschläge, diese Art schneller Metallgewinnung weiter auszubauen. Dabei soll durch rotierende Scheiben oder dergl. als Kathoden, von denen Schaber die locker angesetzten Metallteile abnehmen, zugleich der Transport des Metalles aus dem Bade bewirkt, der Elektrolyt bewegt und die „Polarisation" verhindert werden. Einzelne Erfinder verwechseln Polarisation und Ansatz von Gasbläschen; letztere können natürlich mechanisch hinterher beseitigt werden, aber ihre Entstehung wird dadurch ebenso wenig verhindert, wie die Ausbildung der Polarisation. Solche Vor-

---

1) Besonders nach Siemens & Halske, über deren Verfahren zahlreiche Referate in d. Zeitschr. f. Elektroch., Bd. I—VI, vorliegen.

2) Zeitschr. f. Elektroch. III (1897), 316—319; IV (1898), 379—385, 402 bis 409, 421—423. Jahrb. d. Elektroch. V (1899), 184.

3) Zeitschr. f. Elektroch. II (1895), 177; Jahrb. d. Elektroch. I (1895), 147.

4) Thum U. S. A. P. 588035. Jahrb. d. Elektroch. IV (1898), 309.

schläge liegen z. B. vor von Bridgeman[1]), Tommasi[2]), Cowper-Coles[3]) u. a., scheinen aber vorerst noch bedeutungslos.

Über die Verfahren dieser Abteilung sowohl, als der Gruppen 1 und 2a der zweiten Abteilung geben guten kritischen Aufschluss die Werke der Herren C. Schnabel, Handbuch der Metallhüttenkunde[4]) und besonders W. Borchers, Elektrometallurgie.[5])

II.

Während die erste Abteilung den Arbeitsbedingungen den weitesten Spielraum gestattet, werden diese in der zweiten durch die Forderung eines dichten Niederschlages, der unter Umständen sehr hohen Forderungen an Festigkeit und Zähigkeit zu genügen hat, wesentlich eingeschränkt. Je nach der Wahl der Stromstärke oder, was richtiger und bei den gleichmässigen Verhältnissen von Elektroden und Elektrolyt hier auch gleichbedeutend ist, je nach Wahl der Badspannung erhält man nämlich ganz verschiedene kathodische Niederschläge. Man kann die Regel aufstellen, dass die Metalle bei sehr geringen und bei sehr hohen Stromdichten undicht, bei mittleren dicht erhalten werden. Es kommen für diese Abteilung also nur die mittleren Stromdichten, d. h. Spannungen in Betracht. Daraus folgt, dass man die elektrolytische Herstellung eines Metallgegenstandes, der Beanspruchungen ausgesetzt ist, nicht forcieren, sondern nur durch Aufwand einer ganz bestimmten Minimalzeit bewirken kann.

1. In die erste der drei Gruppen dieser Abteilung gehören die Verfahren, welche zumeist zum Zwecke der Raffination, teilweise auch der nassen Metallurgie, walzbare Bleche zu erzeugen streben. Die Verfahren gehören grösstenteils der allerneuesten Zeit an und Spezialisten machen fortwährend neue Vorschläge. Die zu überwindenden Schwierigkeiten sind indessen recht bedeutende und haben zu empfindlichen Enttäuschungen geführt.[6]) Zur ausgedehntesten Anwendung ist vorerst nur die Kupferraffination gelangt, namentlich in Amerika[7]), wo Sulfatlaugen verarbeitet werden. Die Verwendung

1) U. S. A. P. 550403, Zeitschr. f. Elektroch. II (1896), 506.

2) Compt. rend. I (1896), 122, 1122; Zeitschr. f. Elektroch. III (1896), 11.

3) Engl. P. 5943, 1898, Zeitschr. f. Elektroch. V (1899), 379.

4) I. Springer, Berlin, 2 Bde., 1894—1896.

5) Braunschweig, H. Bruhn, 1896, II. Aufl.

6) Zeitschr. f. Elektroch. I (1894), 50—55.

7) Zeitschr. f. Elektroch. III (1896), 171—173; Uhle, Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 309—313, vgl. dazu Neumann, ibdm. 316 ff.; Jahrb. d. Elektroch. I (1895), 154; III (1897), 220; V (1899), 369.

von Chloriden scheint trotz der bemerkenswerten Vorschläge der Herren Coehn und Lenz[1]) dabei noch nicht stattzufinden.

Die elektrolytische Raffination von Nickel ist besonders in Amerika heimisch, wird aber auch in Deutschland ausgeführt.[2]) Doch ist die Reinheit des Elektrolyt-Nickels eine geringere als diejenige des erschmolzenen.[3])

Die elektrolytische Darstellung von Zink ist trotz vielversprechender Anfänge überall gescheitert.[4]) Eine elektrolytische Raffination des Zinkes ist wegen der vielen Schwierigkeiten wohl technisch ausgeschlossen.[5])

Über elektrolytisch erzeugtes Antimon[6]) in Platten liegt nur eine Notiz vor, seither wurde nichts mehr darüber berichtet.

Weitere Metalle kommen bisher noch nicht in Betracht.

Bei dieser Gruppe sind ebenfalls eine Reihe mechanischer Vorrichtungen teils in Gebrauch, teils in grosser Zahl vorgeschlagen, welche alle eine schnelle Erneuerung der Lösung besonders an der Kathode bezwecken. Die erdachten Vorrichtungen sind vielfacher Art und lassen sich scheiden in solche, welche durch a) bewegliche Elektroden wirken, b) solche, welche den Elektrolyten selbst mehr oder weniger heftig zirkulieren lassen, c) solche, welche mit Rührwerken und dergl. Bewegungen im Bad erzeugen, und d) endlich Kombinationen all dieser Möglichkeiten. Es ist für einen phantasiereichen Konstrukteur nicht schwer, derartige Dinge sehr schön auszugestalten. Im Betriebe aber handelt es sich um die einfache Kalkulation, ob die Kosten für die manchmal ganz beträchtliche Betriebskraft und die Bedienung dieser Vorrichtungen im Verhältniss stehen zu dem zuweilen allerdings beträchtlichen Vorteil[7]), höhere Ströme anwenden zu können und so etwas schneller zu arbeiten. Im allgemeinen sind nur die allereinfachsten Vorrichtungen möglich. Als Beispiele für die verschiedenen Vorschläge nenne ich

ad a) Bridgeman[8]), U. S. A. P. 526482, 1894.

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. II (1895), 25—29; Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 155.

2) Zeitschr. f. Elektroch. III (1896), 13.

3) ibid. 130.

4) Jahrb. d. Elektroch. V (1899), 388.

5) Mylius & Fromm, Zeitschr. anorg. Ch. IX (1895), 144—177.

6) Zeitschr. f. Elektroch. II (1896), 524; Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 128.

7) Borchers, Elektrometallurgie, II. Aufl., 188.

8) Jahrb. d. Elektroch. I (1895), 164.

ad b) Elmore[1]), Engl. P. 5673, 1896. Haas & Oettel[2]), D. R. P. 101296, 1896. Thofehrn[3]), D. R. P. 73563, 1893. Meister, Lucius & Brüning[4]), D. R. P. 73651, 1893; vgl. auch Jahrb. d. Elektroch. V (1899), 368 und Mylius & Fromm, Zeitschr. f. anorg. Ch. IX (1895), 160. Graham.[5]) Castner.[6])

ad d) Hoepfner[7]), Engl. P. 13336, 1893. Tommasi, U. S. A. P. 546364, 1895.[8])

Zuweilen kommen dabei auch Fehler vor, indem durch falsche Richtung der Zirkulation die Gasblasen festgehalten[9]), statt entfernt werden.

Auch hier müssen die erzeugten Metalle manchmal umgeschmolzen werden, z. B. Elektrolytkupfer zum Zweck der Drahtzieherei[10]), wie denn überhaupt die „Walzbarkeit" dieser Erzeugnisse noch nicht immer vollkommen erreicht wird.

2. Die zweite Gruppe dieser Abteilung II umfasst diejenigen Verfahren, mittels welcher Gegenstände erzeugt werden sollen, an deren Form, Festigkeit und Dauerhaftigkeit Anforderungen gestellt werden. Bei der vorigen Gruppe genügte es, das Metall überhaupt dicht und so in der Struktur zu erhalten, dass es beim Abziehen von den Kathoden nicht brach, oder wenn es auf dünnen Kathodenblechen gleichen Metalles festhaftend niedergeschlagen wurde und mit der Unterlage weiter verarbeitet werden sollte, für diese Behandlung genügenden Zusammenhalt besass. Die eigentliche Festigkeit und seine Gebrauchseigenschaften erhielt es hauptsächlich bei dieser Nachbehandlung. Hier aber verlässt der Gegenstand völlig fertig den Elektrolyten und muss also seine wertvollen Eigenschaften während und durch die Elektrolyse erwerben. Dadurch wird die Freiheit in den Versuchsbedingungen weiter eingeschränkt, so dass einzelne dieser Arbeiten nur bei grösster Sorgfalt und Aufmerksamkeit gelingen.

Es handelt sich bei dieser Gruppe ausschliesslich um die Erzeugung von Gegenständen aus Kupfer, in einzelnen Fällen aus Kupferlegierungen, und Silber. Kein anderes Metall hat sich bisher

1) Zeitschr. f. Elektroch. IV (1897), 101; Jahrb. d. Elektroch. IV (1898), 310.
2) Zeitschr. f. Elektroch. V (1899), 409.
3) Zeitschr. f. Elektroch. I (1894), 67.
4) Zeitschr. f. Elektroch. I (1894), 107.
5) Zeitschr. f. Elektroch. III (1897), 372; Jahrb. d. Elektroch. III (1897), 240.
6) Zeitschr. f. Elektroch. I (1894), 107.
7) Zeitschr. f. Elektroch. I (1894), 172.
8) Zeitschr. f. Elektroch. II (1895), 377—379.
9) Jahrb. d. Elektroch. IV (1898), 291.
10) Zeitschr. f. Elektroch. III (1896), 173.

im Grossbetrieb als brauchbar erwiesen und besteht gerade hier ein Bedürfnis nach eingehenden Forschungen.

Man unterscheidet zweckmässig vier Untergruppen, welche je ein grosses Fabrikationsgebiet umfassen.

a) In die erste gehören diejenigen Fabrikationen, bei denen technische Bedarfsartikel, z. B. Säulen, Röhren, Druckapparate u. s. w. erzeugt werden, an die man sehr hohe Ansprüche auf Druckfestigkeit, Zähigkeit u. s. f. stellt.

Als typischen Vertreter kann man das Elmore'sche Verfahren[1]) aufstellen, das besonders zur Erzeugung nahtloser Röhren dient. Es besteht darin, dass sich in einem genau kontrollierten und temperierten Bade aus Kupfersulfatlösung eine cylindrische Kathode dreht. Auf dieser setzt sich das Kupfer ab und erhält seine beträchtliche Festigkeit dadurch, dass ein oder mehrere Glätter aus Achat oder dergl. unter mässiger Belastung parallel zur Achse des sich drehenden Kathodencylinders langsam hin und her geführt werden. Dadurch werden die abgelagerten Kupferteilchen — wenn auch nicht gerade die „Moleküle", wie es in zahlreichen einschlägigen Patentschriften konsequent heisst — fortgesetzt mechanisch gedichtet und ein sehr gleichmässiges und zähes Material erzielt. Der Erfolg ist aber nur möglich, wenn zugleich der Elektrolyt die richtige Zusammensetzung hat und die Stromverhältnisse danach genau gewählt sind. Denn der Hauptwert der mechanischen Glättung beruht doch wohl in der Verhinderung von Wucherungen, die an kleinen Unebenheiten nach wenigen Stunden immer entstehen; und solche Rohre bleiben tagelang im Bade! Die Struktur des Metalles an sich ist eine Funktion der Säuerung und der Stromdichte an der Kathode, wenn auch ein Einfluss der mechanischen Behandlung natürlich nicht geleugnet werden darf. Über diese dem praktischen Galvanoplastiker[2]) schon längst bekannten Verhältnisse hat Freiherr v. Hübl[3]) zahlenmässige Feststellungen gemacht. Dieselben finden sich in Dr. Langbeins Handbuch[4]) erwähnt, sind aber trotzdem vielfach[5]) unbekannt geblieben. Die folgende Tabelle entnehme ich dem genannten Hand-

1) Jahrb. d. Elektroch. I (1895), 180—187.

2) Vgl. Binder, Galvanoplastik, B. F. Voigt, Weimar 1884, V. Aufl. von Walkers Galvanoplastik 104 f.

3) Mitteilungen des k. u. k. militärgeographischen Institutes 6 (1886), 51.

4) Vollständiges Handbuch der galvanischen Metallniederschläge, J. Klinkhardt, Leipzig 1895, 324.

5) F. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. V (1899), 508.

buche; dieselbe giebt die Minima und Maxima der Stromdichten, mit denen im angegebenen Bade noch brauchbare Niederschläge zu erhalten sind (S. 324):

Kupfervitriollösung	Minimum und Maximum der Stromdichte pro qdm	
	Bad in Ruhe	Bad in Bewegung
15%, ohne Säurezusatz	2,6—3,9 Amp.	3,9—5,2 Amp.
15%, mit 6% Schwefelsäure . . .	1,5—2,3 „	2,3—3,0 „
20%, ohne Säurezusatz	3,4—5,1 „	5,1—6,8 „
20%, mit 6% Schwefelsäure . . .	2,0—3,0 „	3,0—4,0 „

„Betreffs des Schwefelsäurezusatzes wurde konstatiert, dass ein Unterschied in der Textur des Niederschlages nicht wahrnehmbar war, wenn der Säurezusatz zwischen 2 und 8% schwankte."

Man ersieht aus dieser Tabelle sowohl den Einfluss der Bewegung, durch welche die Ausbildung wesentlicher örtlicher Konzentrationsänderungen an den Elektroden vermieden wird, wie auch den sehr beträchtlichen Einfluss der Säuerung. Schon durch einen geringen Zusatz von Säure werden reichlich Wasserstoffionen in den Elektrolyten gebracht, so dass eine mässige Änderung im prozentischen Säurezusatz keine grosse Wirkung haben kann, und diese beteiligen sich nun proportional ihrer Anzahl an der Stromleitung. Ihre Anhäufung an der Kathode bewirkt eine reichlichere Occlusion im Niederschlage und dessen Gasgehalt ist nach wertvollen Untersuchungen von Lenz und Soret[2]) von Bedeutung für seine Festigkeit, indem er mit zunehmendem Gasgehalt brüchiger wird. Es ist das eine ganz allgemeine Erfahrung in der Galvanotechnik.[1]) Sie erklärt z. B. auch die Schädlichkeit von Natriumsalzen in vielen Bädern, weil ja die Natriumionen proportional ihrer Menge an der Stromleitung teilnehmen und die Abscheidung molekularen Wasserstoffs an der Kathode bewirken. Diese Schädlichkeit, wie die Resultate v. Hübls, bestätigen Untersuchungen von Herrn F. Foerster[2]), dem die Galvanotechnik so viele wertvolle Aufklärungen verdankt. In dieser Arbeit bestätigt Herr Foerster den von ihm schon früher ermittelten günstigen Einfluss einer mässigen Erwärmung des Elektrolyten und weist neben einer Fülle anderer Beobachtungen den schädlichen Einfluss gewisser organischer Verunreinigungen, wie Ge-

1) Vgl. dazu G. Wiedemann, Elektricität II, 484—488, bes. 487 Anm.

2) Zeitschr. f. Elektroch. V (1899), 508—513. Daselbst die weiteren Litteraturnachweise.

latine, Kautschuk, Oel und dergl., direkt nach. Dies ist wichtig, weil Dumoulin[1]) und die Electrical-Copper-Company[2]) eine Reihe Patente besitzen, in denen — abgesehen von anderen Sonderbarkeiten, wie, dass „die Moleküle platt gedrückt" (p. 1) oder „filtriert" werden (p. 2 der Patentschrift) — die Knospungen an den rotierenden Kupferkathoden durch „fetthaltige Substanzen", wie „Häute, Muskeln, Eingeweide u. s. w.", verhindert werden sollen, die auf den Kathoden schleifen. Das Fett bedeckt die Knospungen und isoliert sie so lange, bis der angrenzende Niederschlag die gleiche Höhe erreicht hat, worauf das Fett — offenbar kathodisch — „in dem Bade oxydiert" wird (p. 4). Da der Galvanoplastiker nichts ängstlicher von seinen Bädern fernhält als Fette, war dieser Vorschlag ja von vornherein als Unsinn zu erkennen. Aber auch die mit Formaldehyd oder Kaliumbichromat gegerbten Felle[2]) zählen jedenfalls zu den organischen Stoffen, deren Schädlichkeit Herr Foerster bestätigt hat. Da an beiden angegebenen Stellen die natürlich beabsichtigte Ironie aus den Referaten nicht deutlich wird, führe ich dies an, um bei weniger Sachverständigen Irrtümer zu vermeiden, welche, wie ich selbst erfuhr, dadurch entstanden sind.

Das Prinzip, mechanische Mittel während der Elektrolyse anzuwenden, durch welche zugleich eine Bewegung der Kathode und des Elektrolyten und eine Verdichtung des abgeschiedenen Metalles erzielt wird, hat noch verschiedene andere zweckmässige Lösungen gefunden. So lässt die Société des Cuivres de France[3]) mehrere cylindrische Kathoden im Bade aufeinander rollen, so dass dieselben sich gegenseitig glätten. Der gleiche Gedanke ist in einem von Herrn Langbein[4]) warm empfohlenen Verfahren nach Klein[5]) beträchtlich weiter ausgebildet und in sehr schöner Weise ausgestaltet worden, so dass auch profilierte Körper, insoweit sie als Rotationskörper irgend einer Kurve erscheinen, danach erzeugt werden können. Die Kathode rotiert nämlich unter Druck auf einer unter Umständen selbst wieder bewegten „Walkplatte", welche die genaue Schablone des zu erzeugenden Gegenstandes ist. Dadurch werden alle Teile sehr gleichmässig „gewalkt", d. h. verdichtet und man erhält Produkte von

1) D. R. P. 84834. Ref. Zeitschr. f. Elektroch. II (1896), 509.

2) Jahrb. d. Elektroch. VI (1900), 305.

3) D. R. P. 81648, 1894. Zeitschr. f. Elektroch. II (1895), 199. Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 195.

4) Zeitschr. f. Elektroch. I (1894), 161—165.

5) D. R. P. 79764, angemeldet 30. März 1892, erteilt 14. Januar 1895.

z. T. erstaunlicher Widerstandsfähigkeit. Fletcher[1]) benutzt zur Erzielung eines dichteren Kupfers als Kathoden rotierende, von innen geheizte Hohlcylinder; den günstigen Einfluss der Erwärmung haben schon die Herren F. Foerster und O. Seidel[2]) bestätigen können. La Société des Cuivres de France[3]) verwertet neben der Rotation noch das Prinzip, zum Zwecke partieller Verstärkung des Niederschlages den Abstand der Anode an diesen Stellen zu verringern. Einige Erfinder machen den interessanten Vorschlag, den elektrischen Strom zu variieren, sei es, indem man ihn nach Coehn[4]), D. R. P. 75482, 1893, momentan unterbricht, hier 50mal pro Minute, wobei Extraströme auftreten, oder ihn nach Cowper-Coles[5]), D. R. P. 79447, 1894, nach acht Minuten eine Minute lang erheblich verstärkt, oder nach Rösing[6]) direkt unsymmetrischen Wechselstrom benutzt. Dadurch sollen die Störungen durch Polarisation vermieden werden. Über Ergebnisse im Betriebe ist nichts bekannt geworden.

Es giebt noch eine Menge Vorschläge, die ich aber übergehe, da sie nichts prinzipiell Neues bringen und in der Speziallitteratur leicht nachgelesen werden können. — Die Vorschläge, elektrolytisch Drähte zu erzeugen, fallen auch in diese Gruppe. Sie erscheinen aber technisch durchaus aussichtslos, wenn man bedenkt, dass aus 1 kg Kupfer 200 m grober oder 150 km feinster Draht gezogen werden. Danach kann man sich die Dimensionen einer „elektrolytischen Drahtfabrik“ etwa vorstellen!

b) Geformte Niederschläge werden auch durch die Verfahren erzeugt, welche ich in der zweiten Untergruppe vereinige. Sie umfasst die eigentliche künstlerische Galvanoplastik, welche besonders mit der Erzeugung der Galvanobronzen Werke hervorragender Art schafft. Hier kommt es neben der geforderten Festigkeit und Beständigkeit gegen Einflüsse der Atmosphärilien (Standbilder etc.) oder des Wassers (Brunnenfiguren und dergl.) auch auf die Farbe an, die in gewünschtem Ton zu erzielen, z. B. bei der Abscheidung von Legierungen, bedeutende Schwierigkeiten machen kann.

---

1) U. S. A. P. 586171. Jahrb. d. Elektroch. IV (1898), 275.

2) Zeitschr. f. anorg. Ch. XIV (1897), 137 f.

3) Zeitschr. f. Elektroch. II (1895), 408.

4) Zeitschr. f. Elektroch. I (1894), 140. Jahrb. d. Elektroch. I (1895), 165. Zeitschr. f. Elektroch. II (1895), 215.

5) Zeitschr. f. Elektroch. II (1895), 16. Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 199.

6) Zeitschr. f. Elektroch. II (1896), 550—552. Jahrb. d. Elektroch. III (1897), 45.

Charakteristisch für diese Untergruppe ist der Umstand, dass der Niederschlag stets auf einer Unterlage aus nichtleitendem Material erzeugt wird, sei es auf einer Stückform oder in einer Hohlform. Wegen der zerbrechlichen oder difficilen Natur dieser Formen ist eine Bewegung der Kathode meist ausgeschlossen, eine Bewegung des Elektrolyten dagegen von Vorteil.[1]) Die Niederschläge werden langsam erzeugt bei mässigen Stromstärken, was besonders bei tief unterschnittenen Gegenständen (Figuren) notwendig ist, weil sich sonst das Metall an den vorspringenden Teilen zum Schaden der tieferen im Übermaasse ansetzen würde.

Die Formen bestehen aus den mannigfachsten Materialien. Teils sind es Naturprodukte[2]), wie Pflanzen und kleine Tiere, z. B. Eidechsen, Salamander, Schlangen, teils Originalarbeiten von Bildhauern in Thon, teils Abgüsse oder Abdrücke in Gips, Guttapercha, Wachs, Leim und dergl., welche mit dem Metall, gewöhnlich zuerst mit Kupfer, überzogen werden sollen. Diese Materialien bleiben manchmal in der fertigen Ware, in anderen Fällen werden sie durch Erhitzen oder Zertrümmern zerstört und die Reste durch vorgesehene Löcher entfernt. Dies ist besonders bei Galvanisierung von Tierkörpern notwendig.

Da die Formen aus Nichtleitern bestehen, so müssen sie leitend gemacht werden. Dies geschieht durch Überziehen mit Graphit oder Metallpulver („Bronze“) oder durch Erzeugung einer Schicht von Silber, Schwefelsilber, Jodsilber oder dergl., indem die Formen mit der Silberlösung getränkt und dann entsprechenden Dämpfen ausgesetzt werden. Über die einzelnen Manipulationen geben die galvanotechnischen Handbücher[3]) genaue Auskunft, auf die verwiesen werden mag. Neuerdings lassen sich zahlreiche Erfinder die dort schon gemachten Angaben, besonders in England, neu patentieren.

Bei der Elektrolyse machen die Vertiefungen oft grosse Schwierigkeiten, indem dort eine zu niedrige Spannung herrscht und sich daher kein Metall abscheidet. Man hilft sich durch sogenannte „Handanoden“, d. h. Drähte oder dergl. aus dem niederzuschlagenden, selten aus unangreifbarem Metall (Platin), die man mit der Hand in die Vertiefungen einführt und so die Entstehung des Niederschlages bewirkt.

---

1) Desolle, Engl. Pat. 10317, 1899. Jahrb. d. Elektroch. VI (1900), 334.

2) In deren Behandlung leistet die Firma H. Trautmann & Co. in München hervorragendes.

3) Vgl. später S. 21—24.

Die Arbeiten werden in Kupfer, dessen Legierungen, z. B. Bronze, oder Silber angefertigt. Die dauernde Abscheidung der Bronze macht besonders grosse Schwierigkeiten. Viele sogenannte „Galvanobronzen" sind daher aus Kupfer gefertigt und nur oberflächlich bronziert, sei es elektrolytisch, sei es durch chemische Mittel.

Von den früheren Gruppen unterscheidet sich die vorliegende durch die künstlerischen Rücksichten, welche im allgemeinen eine langsame Arbeit erfordern, deren Kosten bei dem Liebhaberwert der Erzeugnisse weniger in Betracht kommen, und durch die Mannigfaltigkeit der dem Techniker gestellten Aufgaben, im Gegensatz zu der gleichmässigen Fabrikarbeit der früheren Gruppen. Dadurch wird es, besonders bei grösseren Stücken, nötig, fast von Fall zu Fall besondere Einrichtungen in der Art der Zuleitungen, der Form und Anordnung der Anoden u. s. w. zu treffen.[1])

c) Sehr nahe verwandt dieser Untergruppe ist die dritte, welcher die Verfahren zugeteilt wurden, nach denen die Abformung von „Matrizen" erfolgt. Sie unterscheidet sich dadurch, dass die Form nicht, wie bei der vorigen, zertrümmert, sondern stets von neuem gebraucht wird. Die grösste Bedeutung besitzt hier die Anfertigung von Clichés für den Buchdruck oder von Platten für den Kunstdruck nach Kupferstichen u. s. w.

Den Übergang von der vorigen Gruppe zu dieser bildet die Anfertigung von Körpern (Vasen und dergl.) in Hohlformen, die in Stücken abgenommen und nach der Wiederzusammensetzung aufs neue benutzt werden und die von Reliefs oder flachen Gegenständen, Wandtellern und dergl., bei denen ein und dieselbe, meistens metallische Form wiederholt Verwendung findet. Weil hierbei künstlerische Absichten obwalten, ist der Art und Farbe des Niederschlages erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken.

Für die Ablösung dieser Gegenstände von der Unterlage ist ein Vorschlag[2]) originell, nach dem an der Matrize ein Ventil vorgesehen ist, durch welches Flüssigkeit nach vollendeter Elektrolyse vorsichtig zwischen Form und Erzeugnis gepresst und so eine allmähliche Trennung ohne Beschädigungen bewirkt wird. Auch vom wissenschaftlichen Gesichtspunkte aus bemerkenswert ist der Vorschlag von

1) Sehr hübsche Angaben darüber findet man in dem Buche von Dr. F. Binder, welches auch durch zahlreiche, die Geschichte der Galvanoplastik berührende Angaben ausgezeichnet ist.

2) Zeitschr. f. Elektroch. III (1897), 460. Ref. über D. R. P. 91146.

Desolle[1]), zur Matrize Wasserstoff occludierende Metalle zu verwenden, dann diese kathodisch in einer passenden Lösung mit Wasserstoff zu sättigen und nun sofort den gewünschten Niederschlag in einem entsprechenden Bade zu erzeugen. Dieser haftet dann auf dem mit Wasserstoff gesättigten Metall nicht, sondern kann abgenommen werden. Gewöhnlich wird zu dem Behufe die Matrize graphitiert oder oberflächlich oxydiert oder ganz schwach mit Vaseline eingefettet. So geschieht es bei der Erzeugung der Clichés, bei denen es ja nur auf Härte und Schärfe des Abdruckes, nicht auf Schönheit des Aussehens ankommt. Daher ist auch deren Erzeugung weniger difficil. Dagegen muss die Nachbehandlung, bis sie druckfähig sind, eine sehr sorgfältige sein.[2]) Für den Zweck dieser Untersuchung ergeben sich dabei keine neuen Gesichtspunkte.

Die Erzeugung von Matrizen, Prägestempeln u. s. w. durch elektrolytische Ätzung nach J. Rieder[3]) in Thalkirchen bei München wurde von der Firma G. Langbein & Co. in Leipzig-Sellerhausen zu einem Fabrikationsverfahren ausgebildet, das nicht nur seiner Präzisionstechnik wegen bemerkenswert ist, sondern auch wegen der bei der Auflösung des Stahles eintretenden Erscheinungen, deren sorgsames Studium manches Neue zu Tage fördern dürfte.

d) Die letzte Untergruppe, die der Metallplattierungen, bildet den Übergang zur III. Abteilung, der eigentlichen Galvanostegie. Sie hat mit dieser gemeinsam, dass ein Metall mit einem anderen, meist einem edleren überzogen wird, fällt aber noch in die zweite Abteilung, weil diese gebildete Schicht eine beträchtliche Dicke erreicht und zu deren Erzeugung Verfahren der II. Abteilung nötig sind. Vielfach finden sich daher auch Kombinationen, indem der Gegenstand zuerst nach galvanostegischen und dann galvanoplastischen Gesichtspunkten behandelt wird. Die Plattierung hat noch nicht die Bedeutung erlangt, die sie erlangen könnte, hauptsächlich darum, weil man sich des Unterschiedes dieser Gesichtspunkte nicht bewusst ist und von galvanostegischen Bädern galvanoplastische Leistungen verlangt. Man wird dazu durch die Leistungen der Silberbäder verleitet, bei denen aber, wie gleich zu besprechen, ganz besonders günstige Ausnahmefälle vorliegen.

---

1) D. R. P. 98468, 1897. Zeitschr. f. Elektroch. V (1899), 417.

2) Nähere Angaben in der Monographie: A. Hering, Die Galvanoplastik und ihre Anwendung in der Buchdruckerei, II. Aufl., Friedr. Meta, Waldow, Leipzig 1898.

3) Zeitschr. f. Elektroch. IV (1897), 139 f.; VI (1899), 328 f.

Eine wichtige, und, was den Umfang des Arbeitsstückes wie des Niederschlages angeht, wohl die gewaltigste Leistung, die es in der Galvanoplastik geben kann, ist die neuerdings begonnene Verkupferung[1]) ganzer eiserner Schiffsrümpfe, bei der es sich um die Abscheidung von ca. 20000 kg Kupfer handelt. Dieselbe ist gleichzeitig ein typisches Beispiel solcher Plattierungen. Der Schiffskörper wurde gereinigt, seiner Wand eine Verschalung von $2^1/_4$ qm Fläche angepasst und nun nach und nach das Eisen zuerst in dem galvanostegischen Kaliumkupfercyanidbade gedeckt, und dann dieser erste Kupferniederschlag in dem galvanoplastischen Kupfersulfatbade verstärkt.

Auch die galvanische Verzinkung des Eisens gewinnt in neuerer Zeit immer mehr Bedeutung bei umfangreichen Gegenständen, Rohrspiralen, Kesseln und dergl. Man findet eine sehr schöne kritische Zusammenstellung der in Betracht kommenden Arbeitsweisen in dem Buche des Herrn Karl Richter: Die galvanische Verzinkung des Eisens (Quandt & Händel, Leipzig 1895). Ein bemerkenswerter Vorschlag von Cowper-Coles[2]) beabsichtigt das Haften des Zinks zu verbessern dadurch, dass die wie üblich gereinigte Ware in dem Bade $2^1/_2$ Minuten lang zur Anode gemacht wird. Es entsteht dadurch natürlich eine oxydfreie Oberfläche und das wenige gelöste Eisen wird alsbald mit dem Zink zusammen wieder niedergeschlagen. Darauf mag die überaus feste Verbindung mit der Unterlage beruhen. Es ist natürlich nötig dafür zu sorgen, dass sich kein Eisen im Zinkbade anhäuft, sonst dürfte dessen Lebensdauer keine beträchtliche sein und auch die Verzinkung in ihrer Widerstandsfähigkeit leiden. Im übrigen dürfte der Vorschlag auch in manchen anderen Fällen anwendbar sein.

Die grösste technische Bedeutung besitzt indessen die Plattierung mit Silber, wie sie bei Essbestecken und allerlei Gebrauchsgegenständen vorgenommen wird und bei der jährlich etwa 110000 bis 120000 kg Silber übertragen werden.[3]) Das hierzu verwendete Bad unterscheidet sich nur durch seine Konzentration von dem galvanostegischen Silberbad und kann daher mit diesem letzteren besprochen werden, da es den Übergang zur III. Abteilung bildet.

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. II (1895), 16; Jahrb. d. Elektroch. II (1996), 197. An beiden Stellen ist durch einen Rechenfehler die Stromdichte zu 500 Amp. statt zu 310 Amp. pro Quadratmeter angegeben. Jahrb. d. Elektroch. III (1897), 250. Zeitschr. f. Elektroch. VI (1900), 388.

2) Zeitschr. f. Elektroch. VI (1900), 469.

3) Langbein, Handbuch, III. Aufl., 228.

Ehe die Verfahren der Galvanostegie besprochen werden, ist es zweckmässig, sich den prinzipiellen Unterschied zwischen den schon besprochenen beiden Abteilungen und der nun folgenden dritten zum Bewusstsein zu bringen. Man kann im allgemeinen sagen, dass die bisherigen Verfahren in ihrer Anordnung sich als grosse Voltameter kennzeichnen oder dass, wo dieses nicht zutrifft, zum wenigsten kein unedleres, den Elektrolyten spontan zersetzendes Metall als Elektrode verwendet wird. Elektrochemisch gesprochen heisst das aber, dass der Potentialsprung zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten[1]) kleiner oder gleich, niemals aber grösser ist als derjenige, den man beobachten würde, wenn in denselben Elektrolyten eine Elektrode aus dem im Bad gelösten Metall eingetaucht wird. Man muss dabei absehen von der gewöhnlich angegebenen Spannungsreihe, sobald man es nicht mehr mit „einfachen" Salzlösungen, d. h. mit Salzen der starken Säuren, wie Schwefel-, Salpeter-, Salzsäure u. s. w. zu thun hat, denn dann gelten die Angaben nicht mehr. Es kehren sich da oft alle Verhältnisse um[2]), z. B. wird das Kaliumcyansilberbad von dem weit „unedleren" Eisen nicht im geringsten, wohl aber von dem „edleren" Kupfer zersetzt, weil Eisen in cyankalischen Lösungen sehr viel edler[3]) wird und neben Platin rückt. So verliert Blei in vielen Lösungen seine unedlen Eigenschaften, sei es nun, dass es sich, wie in einigen Konstruktionen von Bunsenelementen, mit einem anderen Metall, also im gewählten Beispiel mit dichtem Kupfer bedeckt und nun wie eine Kupferelektrode wirkt, sei es, dass ein Überzug von Bleisulfat oder Bleisuperoxyd es in schwefelsaueren, oder von Bleichlorid in salzsaueren Lösungen „unschädlich" macht.[4])

In der Galvanostegie dagegen handelt es sich immer darum, dass ein unedleres Metall in die Lösung eines edleren eingeführt und mit diesem überzogen werden soll. Eine Lösung eines „einfachen" Salzes wird von dem unedleren Metall aber spontan zersetzt. Denn hier ist der Potentialsprung zwischen dem einzuführenden Metall der Kathode stets höher als der Potentialsprung des Metalles der Lösung. Man kann auch auf die Lösungstensionen zur Veranschaulichung des Vorganges zu-

1) Neumann, Zeitschr. phys. Ch. 14 (1894), 193—230.

2) Hittorf, Zeitschr. f. phys. Ch. 10 (1892), 619; aber schon Poggendorf, Pogg. Ann. 66 (1845), 597. Vgl. Ostwald, Lehrbuch, II. Aufl. II, 1, 874.

3) Vgl. dagegen Ostwald, Analyt. Chemie, II. Aufl., p. 150 unten bis 151.

4) Vgl. die interessanten Ausführungen Le Blancs über „Veredelung" von Metallen, Zeitschr. f. Elektroch. 6 (1900), 472.

rückgreifen! Dann stellen sich die Verhältnisse so dar, dass im ersten Falle die Elektroden nie, im zweiten Falle die zu behandelnde Kathode aber immer grössere Lösungstension besitzt als das Metall, das in der Lösung vorliegt, unter den gleichen Umständen.

Dies bedingt nun aber im zweiten Falle, welcher für die Galvanostegie kennzeichnend ist, eine ganz andere Art des Elektrolyten. Man muss dabei Flüssigkeiten anwenden, die trotz der unedleren Natur der Kathode doch von dieser nicht zersetzt werden. Das kann aber nur erreicht werden durch Wahl eines Elektrolyten, in dem die Lösungstension des gelösten edleren Metalles gleich oder grösser wird als die des unedlen. Denn nach den neueren Anschauungen ist der Vorgang bei der „Ausfällung" des edleren Metalles in Lösung durch ein in dichter Form eingeführtes unedleres eine Ionenreaktion. Infolge der grösseren Lösungstension[1]) sendet das unedlere Metall Ionen in die Lösung hinein, indem es die hierzu erforderliche Ladung für seine Ionen denen des edleren Metalles entzieht. Diese gehen dadurch in den entladenen, d. h. metallischen Zustand über. Ohne die entzogene und so für sich selbst gewonnene Ladung wären Ionen des unedleren Metalles nicht möglich, weil eben die Ladung die Bedingung des Ionenzustandes ist. Beseitigt man also die Möglichkeit der Ladung, so ist auch der ganze Vorgang der Ausfällung verhindert. Und da nun die Ladung der neuen Ionen denen des gelösten Metalles entzogen wurde, so ist der Vorgang verhindert, wenn man diese Ionen entfernt. Es genügt indessen, ihre Zahl sehr stark zu vermindern, da der Eintritt derartiger Reaktionen an eine Minimalkonzentration der reagierenden Ionen geknüpft ist und unterbleibt, wenn diese Konzentration nicht erreicht wird. Man bewirkt eine derartige, unter Umständen ungeheuer weitgehende Konzentrationsverminderung durch die Bildung sogenannter „komplexer" Salze, in denen die üblichen Reaktionen des fraglichen Ions nicht mehr eintreten. Man sagt dann, die Ionenkonzentration sei „unter die Grenze des analytischen Nachweises hinabgedrückt". Wie man ohne weiteres voraussehen kann, ist der Grad, bis zu welchem diese Konzentrationsverminderung erfolgen *muss*, ein verschiedener, je nachdem die Metalle, um die es sich für die Kathode und für den Elektrolyten handelt, in der Spannungsreihe *benachbart* sind oder *weit* auseinanderstehen. Hat man Eisen zu vernickeln, so stehen sich beide

1) Jahrb. d. Elektroch. I (1895), 10 ff. R.; Nernst, Zeitschr. f. phys. Ch. 4 (1889), 129—181, spez. 150; Ostwald, Arbeiten d. physikal.-chem. Instituts der Universität Leipzig III, 166—218, spez. 187.

Metalle sehr nahe, gilt es aber Zink zu vernickeln oder gar zu versilbern, so wird der Unterschied sehr gross. Dementsprechend lässt sich eine ganze Reihe Ionenkonzentrationen denken, die immer für ein Metall noch genügend klein, für das nächste, unedlere, aber schon zu gross sind und daher auch eine grössere Anzahl von „Bädern" voraussehen, als man heute benutzt. Es ist sogar wahrscheinlich, dass sich derartige Lösungen in Spezialfällen weit besser eignen, als ein Bad, das alles leisten, also auf den extremsten Fall eingestellt sein muss.

Wird nun in einem Bade ein Metall kathodisch mit einem edleren bedeckt, so ändert sich die Natur der Kathode so, dass sie sich nach Erreichung einer gewissen Dicke des Niederschlages verhält, als bestände sie durch und durch aus dem Metall des Elektrolyten. Und da dies im allgemeinen auch das der Anoden ist, so hätte man wieder ein Voltameter vor sich, also eine Anordnung der ersten beiden Abteilungen. Indessen, wenn dieser Punkt erreicht ist, wird die Ware auch schon dem Bade entnommen, weil die Galvanostegie nur ganz dünne Niederschläge erzeugt, des besseren Aussehens oder der grösseren Haltbarkeit wegen. Sollen einmal dickere Schichten abgeschieden werden, dann ist in den meisten Fällen ein galvanoplastisches Bad viel mehr am Platze, in das dann der vorher „gedeckte" Gegenstand verbracht und nun nach den Prinzipien der ersten beiden Abteilungen behandelt wird. Bei der Verkupferung von Schiffsrümpfen lag schon ein solches Beispiel vor.

Eine derartige Anwendung von zweierlei Bädern erkennt man sofort als zum mindesten vorteilhaft, wenn man sich den Unterschied vergegenwärtigt, den die als galvanoplastische und galvanostegische gekennzeichneten Lösungen bei der Elektrolyse zeigen.

In einem Elektrolyten erfolgt die Stromleitung durch die vorhandenen Ionen. An der Anode entstehen solche Ionen, die positive Ladungen aufnehmen, an der Kathode verschwinden Ionen durch Abgabe der positiven Ladungen, wobei sie in den ungeladenen Zustand übertreten und dementsprechend reagieren. Es können auch Vorgänge an der Anode sich abspielen, bei denen negative Ladungen abgegeben werden und an der Kathode solche, welche negative Ladungen aufnehmen. Alle diese Vorgänge an den Elektroden sind aber streng zu trennen von der Stromleitung im Elektrolyten; diese erfolgt durch alle vorhandenen Ionen entsprechend ihrer jeweiligen Menge und der Geschwindigkeit, mit der sie sich unter dem Einfluss des elektrischen Stromes zu ihrer zugehörigen positiven oder nega-

tiven Elektrode hinbewegen. Auch hierbei ist genau zu unterscheiden zwischen den gelösten Stoffen und den in der Lösung aus diesen entstandenen Ionen. Eine $^1/_{100}$ n, also relativ verdünnte Lösung von Silbernitrat enthält wenig Stoff gelöst, aber reichlich Silber ($Ag^{\cdot}$) und Salpetersäure (NO_3') Ionen. Eine konzentrierte Lösung von Kaliumsilbercyanid dagegen enthält sehr viel Stoff gelöst, aber unter allen Umständen nur ganz ausserordentlich wenig Silberionen, neben einer Anzahl anderer. Daher wird in der ersteren Lösung die Stromleitung so gut wie ausschliesslich von den Silberkationen und den Salpetersäureanionen besorgt, im anderen Falle aber nur zum geringsten Teil von den wenigen Silberionen, zum weitaus grössten von den anderen vorhandenen Kationen und Anionen. Will man nun aber einen Stoff kathodisch in Menge niederschlagen, so wird das offenbar am leichtesten erfolgen können, wenn seine Ionen reichlich vorhanden sind und möglichst ausschliesslich auch die Stromleitung besorgen, weil sie dann auch am ausgiebigsten immer wieder unter der Einwirkung des elektrischen Stromes der Kathode zuwandern, an der sie ja dauernd aus dem Elektrolyten fortgenommen werden. Deshalb beschickt man auch die Voltameter mit ziemlich konzentrierten Lösungen weitionisierter Salze, aber nicht mit komplexen Lösungen. Und jetzt wird auch einleuchten, warum man bei Elektrolysen, deren Anordnung den Voltametern entspricht, andere Lösungen braucht als bei galvanostegischen Arbeiten, welche einen Elektrolyten mit genau entgegengesetzten Eigenschaften erheischen, und warum es ein Fehler ist, von Bädern der dritten Abteilung ohne weiteres Leistungen der ersten und zweiten zu verlangen.

Das Silberbad bildet deswegen eine Ausnahme, weil das Silber wie alle Edelmetalle eine verschwindende Lösungstension besitzt[1]) und geradezu das „Streben“ hat, in den molekularen Zustand überzutreten. Daher kommt es, dass man auch mit den ionenarmen Cyanbädern dennoch voltametrisch, d. h. galvanoplastisch mit fast quantitativer Ausbeute (99 %) zu arbeiten vermag. Vermutlich liegen auch die Bedingungen für die ja hier sekundäre Silberausscheidung durch die Kaliumionen besonders günstig, sowie für die Schnelligkeit, mit der die verbrauchten Silberionen nachgebildet werden. Denn bei dem analogen Kaliumkuprocyanidbad erreicht man, trotzdem die Lösungstension des Kupfers noch geringer ist als die des Silbers, nur

1) Neumann l. c.; Jones, Zeitschr. f. phys. Ch. 14 (1894), 346—360, spez. 349; Haber, Technische Elektrochemie 107 f.

70—80% Ausbeute. Und das Nickel lässt sich aus der Kaliumnickelcyanidlösung praktisch überhaupt nicht mehr gewinnen.[1]) Man darf daher nicht ausser Acht lassen, dass die Verhältnisse beim Silberbad nur eine Ausnahme bilden.

Die Verhältnisse bei den bisher besprochenen Lösungen sind im allgemeinen für die wissenschaftliche Betrachtung einfach und durchsichtig, weil es sich in weitaus den meisten Fällen um den umkehrbaren Vorgang des Voltameters handelt. Die bei der Raffination durch Verunreinigungen, bei den Galvanobronzen durch die Erzeugung der Legierung u. s. w. eintretenden Schwierigkeiten entziehen sich entweder wegen ihrer Undefiniertheit noch der Forschung oder fallen mit Verhältnissen zusammen, welche bei der III. Abteilung zu besprechen sind. Diese fesselt das Interesse ganz besonders und birgt die grösste Fülle ungelöster Probleme.

III. Die Galvanostegie.

Um sich die für eine wissenschaftliche Bearbeitung der galvanostegischen Bäder nötigen Grundlagen zu verschaffen, ist es vorteilhaft, nur die Handbücher zu Rate zu ziehen. In diesen sind alle Erfahrungen und Beobachtungen niedergelegt und diejenigen Rezepte genau angegeben, welche sich im Laufe vieler Jahre praktisch bewährt haben. In der Unmenge von Vorschlägen, die in Fachzeitschriften und namentlich in Patenten niedergelegt sind — die letzteren bieten eine zuweilen äusserst erheiternde Lektüre — finden sich zwar sehr beachtenswerte und weiterer Ausbildung fähige Gedanken, aber gerade diese Weiterbildung ist erst auf Grund der angestrebten wissenschaftlichen Forschungen mit Erfolg möglich.

Da dies Gebiet bisher nur so wenig Beachtung fand, füge ich zur Bequemlichkeit derer, welche darauf thätig sein wollen, eine kurze Kennzeichnung der einschlägigen Handbücher ein, soweit mir diese zugänglich waren.

1. Hubert Steinach und Georg Buchner. Die galvanischen Metallniederschläge und deren Ausführung. S. Fischer, Berlin 1890, VI u. 258 S.
2. Dr. G. Langbein[2]), Vollständiges Handbuch der galvanischen Metallniederschläge, III. Auflage. Klinkhardt, Leipzig 1895, XVIII u. 423 S.

---

1) Langbein, Handbuch, III. Aufl., 155.

2) Enthält eine Darstellung der geschichtlichen Entwickelung des Faches.

3. Dr. H. Stockmeier, Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik. Knapp, Halle a. S. 1899, VI u. 166 S.
4. Wilhelm Pfanhauser sen. und Dr. W. Pfanhauser jun., Elektroplattirung, Galvanoplastik, Metallpolirung, IV. Aufl.[1]) Spielhagen und Schurich, Wien 1900, XIV u. 600 S.

Von diesen vorzüglichen Werken, die alle von tüchtigen Fachmännern geschrieben sind und eine Überfülle praktischer Angaben, Beobachtungen und Winke enthalten, ist das 1. gegenwärtig vielfach veraltet, aber bemerkenswert durch die schon damals erfolgte energische Betonung der Notwendigkeit, die Bäder rationell analytisch zu kontrollieren. Die Herren Verfasser von 2. und 4. sind Inhaber bedeutender Firmen der Branche; ihre Handbücher geben sehr detaillierte kritische Vorschriften über alles und dürften Anfängern gute Dienste leisten. Bei einzelnen kritischen Bemerkungen gegen fremde Rezepte ist es gut im Auge zu behalten, dass Verfasser auch Inhaber seiner Firma ist. 4. enthält bei den einzelnen Bädern wertvolle Angaben über Widerstand, Stromgrössen, Ausbeute u. s. w., die aus der praktischen Erfahrung gewonnen sind. Der Herr Verfasser von 3. ist als Vorstand der chemischen Abteilung des bayerischen Gewerbemuseums in Nürnberg, an der seit vielen Jahren ein besonderes galvanotechnisches Laboratorium besteht, hervorragend in der Lage gewesen, das Material kritisch zu sichten und zu bearbeiten. Sein Werk zeichnet sich daher durch Kürze und Knappheit aus, welche aber nichts Wesentliches vermissen lässt. Die in anderen Büchern so zahlreichen Rezepte sind durch Zurückführung auf die Verbindungen, die nach der Mischung im Bade thatsächlich entstanden sind und elektrolysiert werden, wesentlich vermindert, dafür aber eingehend begründet worden.[2])

Für meine Tabellen benutzte ich noch folgende Werke:

5. Dr. F. Binder, Handbuch der Galvanoplastik, V. Auflage von Walkers Galvanoplastik. Voigt, Weimar 1884, X u. 160 S.

---

1) Ich erhielt diese Ausgabe erst nach Abschluss dieser Arbeit, so dass ich sie nicht mehr so durcharbeiten und berücksichtigen konnte, wie ich gewünscht hätte. Ich hatte die III. Aufl. (1890) zu Grunde gelegt und trug die Angaben der IV., soweit es in der Eile ging, noch nach.

2) Auf das gleiche, auch hier angewandte Prinzip war ich unabhängig von Herrn Stockmeier gekommen, indem ich schon im Sommer 1897 Tabellen berechnete, wie sie im folgenden wiedergegeben sind. Herr Stockmeier hat aber das grosse Verdienst, als erster auf die gemeinsame einfache Grundlage zahlreicher Rezepte deutlich hingewiesen zu haben.

6. Jos. Schaschl, Die Galvanostegie etc. Hartleben, Wien, Pest, Leipzig 1886, XVI u. 224 S.
7. Konrad Taucher, Handbuch der Galvanoplastik etc., VI. Auflage des Roseleur-Kaselowsky'schen Handbuches. Keller, Frankfurt a. M. 1900, XXIII u. 349 S.
8. Julius Weiss, Die Galvanoplastik, IV. Auflage, besorgt von Joseph Franz Bachmann. Hartleben, Wien, Pest, Leipzig 1896, XII u. 404 S.

Von diesen sind 5. und 6. veraltet, aber 5. bemerkenswert durch zahlreiche Angaben über Manipulationen bei Kunstgalvanoplastik und durch geschichtliche Hinweise, leider ohne Litteraturangabe. 7. wäre als Neuauflage des Roseleur-Kaselowsky'schen Handbuchs deshalb erfreulich, weil auf diese beiden Praktiker fast alle in Gebrauch stehenden und bewährten Vorschriften zurückgehen, wenn es nur einigermaassen in seiner Darstellung und Anordnung modernen Ansprüchen genügen würde und eine Rückwirkung der wissenschaftlichen Entwickelung nicht so vollkommen vermissen liesse.

8. ist dadurch sehr „reichhaltig" geworden, dass es eine zum Teil sinngemässe (Einleitung), zum Teil wörtliche Entnahme aus allen damals bekannten Handbüchern vorstellt, besonders aus Langbein und Pfanhauser. Weil dabei völlig kritiklos abgeschrieben wurde, kommen die krassesten Unsinnigkeiten, Widersprüche und Wiederholungen vor.[1]) Das Buch ist wertlos.

Auf die Werke der Herren Borchers, Richter, Hering und Schnabel wurde schon in Anmerkungen verwiesen. Ein gutes Referat über den Gegenstand bringt auch Herr Haber in seiner technischen Elektrochemie (Oldenburg, München und Leipzig 1898, S. 267 bis 352), bemerkenswert durch zahlreiche Litteraturnachweise, die man sonst in den Fachschriften sehr vermisst.

Eine ganz elementar gehaltene Anleitung zu den üblichen Analysen zur Gehaltsbestimmung der galvanischen Bäder ist von Herrn Dr. M. Krüger verfasst (M. Krayn, Berlin 1896, 81 S.). Eine umfangreiche Materialsammlung, die besonders als Quellennachweis von Wert ist, stammt von Herrn Dr. F. Peters, „Angewandte Elektrochemie", 3 Bde., 1897—1898, und „Elektrometallurgie und Galvanotechnik", 4 Bde., 1900, beide bei Hartleben, Wien, Pest, Leipzig.

1) Z. B. S. 113. Galvanisieren „ohne Kontakt", statt ohne Batterie durch Kontakt; p. 70 „Nordpolklemme" und „Südpolklemme" (!); p. 252 soll gegen eine Aluminiumkathode am positiven Pol Aluminium erhalten werden; die Gleichheit von (p. 248) Arsenik u. arseniger Säure, (p. 250) Schlippe'schem Salz und Natriumsulfantimoniat kennt Verfasser nicht u. s. w.

Die Angaben, die man hie und da in den Handbüchern der anorganischen Chemie oder Elektrochemie findet, sind teils veraltet, teils wenig eingehend.

Bei einer späteren detaillierten Bearbeitung der einzelnen Elektrolyten kann auch die Litteratur über Elektroanalyse mit Vorteil herangezogen werden.

Wenn man diese Handbücher durchblättert, so begegnet man darin einer verwirrenden Menge von „Rezepten", die z. T. wesentlich verschieden sind, z. T. sich nur durch kleine Änderungen der Zusammensetzung unterscheiden. Jedem Rezept wird eine besonders gute Wirkung für diesen oder jenen Fall nachgerühmt; vergleicht man die verschiedenen Autoren darauf hin, so findet man, dass dieselben manchmal über die Vorzüge dieser oder jener Mischung ganz entgegengesetzte Ansichten vertreten. Wenn man aber untersucht, was eigentlich in der Lösung nach Herstellung der vorgeschriebenen Mischung vorhanden ist, so findet man, und das hat zuerst Herr Stockmeier in seinem Handbuch hervorgehoben, dass die verschiedenen Rezepte im wesentlichen für den gleichen Zweck ein und denselben Elektrolyten mit nur unwesentlichen Variationen ergeben. Es ist namentlich immer dasselbe Metallsalz, welches der Elektrolyse unterworfen wird. Nur die mehrfachen Möglichkeiten, es in der Lösung durch doppelten Umsatz aus einfachen Komponenten zu erzeugen, verursacht die zahlreichen Rezepte.

Dabei zeigt sich die Erscheinung, dass die Zahl der Rezepte mit den Schwierigkeiten der Abscheidung zunimmt. Für das so leicht elektrolysierbare Silber findet sich nur ein Rezept, für das schwierig zu behandelnde Nickel aber eine Unmenge. Es ist das eine notwendige Folge der rein empirischen Arbeit, welche durch Herumexperimentieren die Schwierigkeiten beheben will und ohne jede Kenntnis der wirkenden Ursachen durch allerlei Zusätze ihren Zweck zu erreichen hofft. Bei der rationellen Durcharbeitung der galvanostegischen Lösungen muss sich genau das Gegenteil ergeben. Man wird für die leicht abscheidbaren Metalle, wie Silber und Kupfer, welche naturgemäss für die Arbeitsbedingungen den weitesten Spielraum lassen, eine ganze Reihe brauchbarer Elektrolyte angeben können. Je schwieriger aber die Elektrolyse wird, um so mehr engen sich notwendigerweise die Grenzen ein, zwischen denen die Versuchsbedingungen variiert werden können, um so kleiner muss also auch die Zahl der brauchbaren Elektrolyte werden. Und es lässt sich voraussehen, dass bei besonders schwierigen Metallen, wie z. B. dem

Eisen u. ähnl. diese Grenzen zu Linien zusammenschrumpfen können, deren Kreuzungspunkt die einzige genau und engumschriebene Möglichkeit vorstellt, zum Ziel zu kommen.

Die Vorschriften der Handbücher sind im folgenden tabellarisch verzeichnet. Die im Rezept angegebenen Gewichtsmengen sind auf Mol pro Liter umgerechnet und in die Tabelle eingetragen. Es finden sich ferner die Reaktionen angegeben, nach denen der Elektrolyt erzeugt wird und daraus ist dann ein Normalbad konstruiert worden, wie es zweckmässig den beabsichtigten Untersuchungen zu Grunde gelegt wird. Einige der chemischen Umsetzungen sind noch nicht untersucht worden. In den Fällen ist eine rein empirische Gleichung zum Zweck der stöchiometrischen Rechnung aufgestellt, die über die Art des Vorganges selbst nichts aussagen soll.

Die Metalle sind, beginnend mit dem Golde, der üblichen Spannungsreihe nach geordnet. Nach der tabellarisch geordneten Übersicht werden die vorliegenden Verhältnisse besprochen und die mir bekannt gewordenen wissenschaftlichen Arbeiten angeführt, von denen man Aufschlüsse erhoffen kann.

Tabelle I.

1. Gold.

Autoren	Au	KCN	α: K_2 / β: Na_2 / γ: $(NH_4)_2$ CO_3	α: Na_3PO_4 / β: $Na_4P_2O_7$	K_4FeCy_6	α: Na Cl / β: NH_4	α: NH_3 / β: KOH	Na_2SO_3
	Knallgold.							
L. St. T. W.	0,005	0,077—0,092						
L. St. P.	0,018	0,15 —0,31						
Sch.	0,036	0,46 —0,48	α. 0,07 — 0,08					
L. W.	0,010		β. 0,052		0,035			
	Chlorid.							
L. W. T.	0,051	0,31 —0,61						
Sch. W.	0.018	0,15 —0,24						
Sch.	,,	0,06						
T. W.	0,003—0,007	0,015—0,031						
P.	0,018	0,31	α. 0,3			α. 0,09		
P.	,,	0.054	,, 0,03					
SB.	0,015	0,20		0,023(K·COOH)			α. 0,012	
T.	0,005	0,61					,, 0,12	
P.	0,018	0,031	,, 0,007	α. 0,053				0,014
P. W. T. SB.	0,0071	0,045	γ. 0,05	,, 0,11			β. 0,09	0,04
L. W. St.	0,005	0,015—0,031		,, 0,08 — 0,16				0,04—0,06
SB.	,,	0,038		,, 0,11			,,	0,04
T.	,,	0,49		β. 0,019				0,24
SB. B.	0,0033	0,015—0,031		α. 0,16				0,04
W. B.	0,025		γ. 0,43		0,24			
St. W.	0,0076—0,01		α. 0,06 — 0,09		0,035—0,047			
P. W. T. B.	0,007 —0,01		,, 0,06 — 0,09		0,047—0,071	β. 0,045—0,075		
Normalbad.	**1. Knallgold.**							
	0,04	0,12						
	0,005	0,015						
	0,015				0,012			
	0,007				0,006			
	2. Chlorid.							
	0,04	0,16						
	0,005	0,020						
	0,015				0,012			
	0,007				0,006			

In den Tabellen bedeuten: L. = Langbein; P. = Pfanhauser III. Aufl.; SB. = Steinach & Buchner; Sch. = Schaschl; B. = Binder; St. = Stockmeier; T. = Taucher; W. = Weiss.

Reaktionsgleichungen[1]):

1. $AuCl_3 + 4KCN = AuCy_4K + 3KCl$.
2. $Au(NH_3)_2(OH)_3 + 3KCy = AuCy_2K + KOCy + KOH + H_2O + 2NH_3$.
3. $4AuCl_3 + 3K_4FeCy_6 = Au_4(FeCy_6)_3 + 12KCl$.
4. $4Au(NH_3)_2(OH)_3 + 3K_4FeCy_6 = Au_4(FeCy_6)_3 + 12KOH + 8NH_3$.
5. $Au_2O_3 + 6KCy + H_2O = 2AuCy_2K + 2KOCy + 2KOH$.
6. $2Au + 6KCy + 3O + H_2O = 2AuCy_2K + 2KOCy + 2KOH$.

Geht man bei Bereitung der Bäder vom Chlorgold aus, so erhält man nach 1 ein Auricyanid beim Versetzen mit überschüssigem Cyankali; Knallgold, Goldoxyd oder metallisches Gold bei Luftzutritt geben mit Cyankali das Aurocyanid. Die Reaktionen mit Blutlaugensalz sind nur nach Analogie gegeben, da ich keine Angaben in der Litteratur finden konnte, dass der Vorgang näher studiert sei. Er geht unter Umständen, z. B. beim Erhitzen, auch weiter, wobei Berliner Blau entsteht, doch sind die Bedingungen dazu nicht bekannt. Die Formel des Knallgoldes[2]) ist nur eine Rechenformel, die so gefasst wurde, weil die Reaktion verläuft, als sei der Körper derart konstituiert; beim Mangel aller eingehenderen Untersuchungen ist wenigstens ein Anhaltspunkt gegeben. Über die Reaktion zwischen Knallgold und Ferrocyankalium kann a priori gar nichts gesagt werden, da es sich um zwei nicht genügend studierte Komplexe handelt.

Die Bäder werden kalt oder warm (ca. 50—70° C.) verwendet. Die kalten müssen konzentrierter sein, als die gewöhnlich verwendeten warmen, die auch schönere, „wärmere", Töne geben. Die kalten Lösungen sind an Gold ca. $^1/_{25}$ mol., die warmen nur $^1/_{200}$ mol. Zu den Anoden nimmt man im Cyanbade zweckmässig Gold, welches sich darin löst; in den Ferrocyanbädern ist das nicht der Fall, man muss daher unlösliche Anoden anwenden, die selbstverständlich auch im Cyanidbade gebraucht werden können. Früher nahm man der Ersparnis wegen Platin, doch stehen heute beide Metalle im Preise fast gleich, so dass Goldanoden im Cyanidbade vorzuziehen sind, um die Konzentration möglichst aufrecht zu erhalten. Im Ferrocyanidbade sind Stahlanoden brauchbar[3]),

---

1) Zum Teil nur Rechnungsgleichungen.

2) Vgl. Himly in Michaelis, Anorganische Chemie (Graham-Otto) V. Aufl. IV, 2, 1114; nach F. Raschig ist Knallgold: $NH:Au^{III} \cdot NH_2 + 3H_2O$, Ann. 235, 341—368, danach wäre die Reaktion sehr kompliziert; vgl. auch P. Schottländer, Berl. Ber. 16 (1883), 1362 ff.

3) Langbein verwirft dieselben, da sie sich bei Versuchen doch langsam lösten in einem Knallgold-(chlorhaltig? Raschig)-Cyankalibad, l. c. p. 264—266.

da Eisen in Cyankali ans Ende der Spannungsreihe neben Platin rückt, also von Cyan nicht angegriffen wird. Sind natürlich neben Cyaniden Chloride im Bade, die auch an der Stromleitung teilnehmen, so wird Eisen corrodiert. Es ist bemerkenswert, dass sich Cyan am Platin polymerisiert[1]), nicht aber am Eisen; dort entweicht es gasförmig.[1a]) In vielen Fällen legt man keinen Wert auf lange Dauer eines Bades[2]) und verwendet dann auch Kohlenanoden.[3]) Die leichte und vollständige Fällbarkeit des Goldes mit Zinkstaub[4]) ermöglicht es, aus solchen noch nicht erschöpften Lösungen jede Spur des Metalles wieder zu gewinnen. Herr Stockmeier schlägt[5]) nach Höpfner Ferrosiliciumanoden vor, deren Darstellung nach dem Verfahren des Herrn Goldschmidt[6]) ja wohl keine Schwierigkeiten haben dürfte; der Vorschlag erscheint sehr beachtenswert.

Herr Freudenberg[7]) brauchte bei seinen elektroanalytischen Metalltrennungen zur Zersetzung der cyankalischen Goldlösung etwa 2,5 Volt, eine Spannung, die höher ist als die für Silber und Quecksilber erforderliche. In der Galvanotechnik werden 3—$3^1/_2$ Volt benutzt, bei einer Stromdichte von 0,2—0,25 Amp. Herr Pfanhauser giebt 1,3—2,85 Volt an bei bloss 0,07—0,1 Amp. und die Ausbeuten zu 90—99%. Pro Amperstunde erhält man aus reinen Aurilösungen 2,450 g, aus reinen Aurolösungen würden 7,350 g erhalten werden. Letztere sind aber unbeständig; vermutlich wird die Ausbeute durch anodische Oxydation vermindert werden. Man erhält daher aus gemischten Auri-Aurolösungen Mittelwerte dieser Zahlen.

Die nicht sehr zahlreichen wissenschaftlichen Untersuchungen sind alle nicht ohne weiteres zu verwerten.

Über Doppelhalogenverbindungen des Goldes hat Herr E. Petersen[8]) gearbeitet und eine Verbindung $Au^I \cdot (Au^{III}Cl_4)$ analog

---

1) Hittorf, Zeitschr. f. phys. Ch. 10 (1892), 616. 1a) Mündliche Mitteilung desselben auf der Elektrochemiker-Versammlung, Zürich, 1900.

2) Stockmeier, Handbuch 74.

3) Diese werden angegriffen und verderben das Bad nach gewisser Zeit. Vgl. Coehn, Zeitschr. f. Elektroch. II (1896), 541f. u. 616f.; Vogel ibid. 581ff., daselbst zahlreiche Litteraturnachweise.

4) Stockmeier u. Fleischmann l. c. 77; Chem. Ztg. 1892, 1619; Bayer. Gewerbeztg. 1890, 284.

5) l. c. 75.

6) Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 494—499.

7) Zeitschr. f. phys. Ch. 12 (1893), 114.

8) Journ. f. pr. Ch. 46 (1892), 328—335; Zeitschr. f. phys. Ch. 11 (1893), 124 R.

$K(AuCl_4)$ wahrscheinlich gemacht. Ein Bericht von Herrn E. Wohlwill[1]) über die Goldscheidung behandelt sehr eingehend das Verhalten des Goldes und stellt fest, dass dieses in einem salzsauren Elektrolyten grösstenteils als Auroion in Lösung geht, sich aber sogleich in die Auristufe verwandelt unter Abscheidung metallischen Goldes, das in Mengen von 10% rein in den Anodenschlamm eingeht. Die Natur der Lösungen von Goldchlorid haben die Herren W. Hittorf und H. Salkowski[2]) aufgeklärt, indem sie feststellten, dass in Lösungen der Körper $[AuCl_3O]H_2$, eine komplexe Goldsäure vorliegt. Dadurch erklärt es sich, dass bei der Elektrolyse neutraler oder schwachsaurer Lösungen von Goldchlorid an der Anode Chlor entweicht, aber kein Gold gelöst wird, wohl aber, wenn viel Salzsäure oder Chloride zugegeben werden. Im ersteren Falle liegen die Anionen $[AuCl_3O]''$ vor, im letzteren Cl'. Was bei dem Entweichen von Cl_2 aus dem Komplex $[AuCl_3O]$ wird, ist unbekannt. Zu dem Körper $AuCl_3OH_2$ steht das Salz $AuCl_4H$ in anscheinend naher Beziehung; es kann daraus entstanden gedacht werden durch Ersatz von OH durch Cl. Das Kaliumsalz der analogen Platinverbindung $PtCl_4OH_2$ erleidet in Lösung die allmähliche Umwandlung von K_2PtCl_4O in K_2PtCl_6. Das Kaliumsalz der Goldsäure K_2OAuCl_3 wird analog in KCl und eine nicht untersuchte rote Gallerte verwandelt, also anscheinend weiter verändert.

Herr F. Kohlrausch[3]) konnte eine Licht- und Zeithydrolyse[4]) bei dem besprochenen Goldsalze im Gegensatze zum Platinsalze nicht bemerken.

Herr P. C. Mc Ilhiney[5]) fand, dass Gold — an sich an der Luft in Salzsäure, wie in Eisenchlorid unlöslich — gelöst wird, wenn es mit einer eisenchloridhaltigen Salzsäure und Luft in Berührung steht. Diese Untersuchungen sind nur indirekt für die Elektrolyse wertvoll insofern, als sie die Kenntnis der Natur des Goldes erweitern. Dagegen ist die Beobachtung des Herrn E. Petersen[6]),

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 379—385, 402—409, 421—423; Jahrb. d. Elektroch. V (1899), 184; vgl. Zeitschr. f. Elektroch. III (1897), 316.

2) Zeitschr. f. phys. Ch. 28 (1899), 546—555.

3) Zeitschr. f. phys. Ch. 33 (1900), 257—279.

4) Sehr eingehende Untersuchungen über Hydrolyse: Ley, Zeitschr. f. phys. Ch. 30 (1899), 193—257.

5) Amer. Journ. of Sc. (4) 2 (1896), 293; Zeitschr. f. phys. Ch. 21 (1896), 683 R.

6) Zeitschr. f. phys. Ch. 8 (1891), 618.

dass Gold aus verschiedenen Lösungen gefällt wenn auch nur kleine Unterschiede im spez. Gewicht zeigt, von Bedeutung, zumal Thomson thermische Differenzen an den ganz verschieden aussehenden Proben fand. Es ist nämlich bekannt, dass man den Goldniederschlag je nach Wahl der Stromdichte in der Farbe bedeutend variieren kann, ohne dass man aber die näheren Bedingungen der Erscheinung kennt. Hier würde sich ein Fingerzeig für weitere Forschungen darüber bieten.

Wie man sieht, bedürfen alle Konstanten der Goldbäder, Leitfähigkeit, Dissociation, Überführung, elektromotorische Kraft u. s. w. erst der genauen Feststellung.

2. Platin und Palladium.

Von den Metallen der Platingruppe finden galvanostegisch nur Platin und Palladium eine beschränkte Verwendung. Das Palladium sieht dem Silber täuschend ähnlich und wird, da es nicht „anläuft", ausser für die Parabolspiegel der Scheinwerfer zuweilen als Schutzschicht über Versilberungen oder auch an deren Stelle, also rein dekorativ, verwendet.

Die geringe Anwendung des Platins ist in der Schwierigkeit seiner Abscheidung begründet, denn das Gebiet seiner Anwendbarkeit wäre ein sehr bedeutendes. Man kann es vorerst kathodisch unschwer nur in dünnen Schichten erhalten und diese haben bei der ungewöhnlichen Leichtigkeit, mit der sich Platin mit den in Betracht kommenden Metallen legiert, „in der Unterlage versinkt", chemischen Einflüssen gegenüber keine Haltbarkeit. Diese Leichtigkeit, Legierungen zu bilden, ist auch der Verderb der Platinschalen bei der Elektroanalyse. Man wird bemerken, dass dieselben nach einer Reihe von Analysen merklich leichter werden und zwar je nach der Natur des abgeschiedenen Metalles mehr oder weniger schnell. Schlägt man Zink direkt auf Platin nieder, so bleibt beim Fortlösen des Zinks mit Säuren ein dunkler Belag von feinverteiltem Platin aus dieser entstandenen Legierung zurück. Man muss daher bei Platinierungen sorgfältig darauf achten, ein Metall als Unterlage zu wählen, das sich nur wenig legiert und unter Umständen mehrere Schichten verschiedener Metalle abwechseln lassen.

Die angegebenen Rezepte für Platinbäder vereinigt Tabelle II.

Das von Langbein empfohlene Citratbad muss heiss (80 bis 90° C.) mit 5—6 Volt bei nur ganz geringem Elektrodenabstand (8—10 mm) und hoher Stromdichte verwendet werden. Es weist das

darauf hin, dass hier nur sehr wenig Platinionen in Lösung sein können, das Salz also gewissermaassen „zu komplex“ ist.

Das Phosphatbad wird von Pfanhauser empfohlen und arbeitet nach Langbein gut. Auch dieses wird heiss mit 3—4 Volt bei 1 bis 2 Amp. verwendet.

Reaktionsgleichungen kann man nicht aufstellen, da man über die Reaktionen gerade der einfachen Platinsalze (-chloride, -sulfate, -nitrate) fast nichts weiss, trotzdem man über die komplizierten komplexen Aminsalze gut unterrichtet ist. Die wenigen vorhandenen Arbeiten sind meist veraltet und berücksichtigen nur die Krystalle, nicht die Lösungen. Versucht man nach diesen alten Vorschriften ein Plati- oder Platoderivat einer starken Säure herzustellen, so erhält man bei wiederholten Versuchen stets wieder neue Körper. Diese überraschende Fülle ist nicht das, was man erstrebte, und bedarf eines eingehenden Studiums.

Tabelle II.

Autoren	Platin-chlorid	Na_3PO_4	$(NH_4)_3PO_4$	α: NH_4Cl β: Na	α: KOH β: Na_2CO_3 γ: $Na_2B_4O_7$	Natr. citric.
L. St. W.	0,03			α. 0,075		0,45
L.	0,06—0,09	0,18—0,24	0,07—0,09	β. 0,06—0,08	γ. 0,003—0,004	
P. W.	0,008	0,26	0,10			
T. S B. Sch.	0,025	0,58	0,24			
B.	0,058	0,32 0,14*)	0,30			
T. SB.	0,05				β. 1,57	
T. SB.	0,05	1,58				
T. W.	0,05	*) $Na_4P_2O_7$		β. 3,42	α. 0,89	

Die beim Golde schon erwähnten Arbeiten der Herren Hittorf und Salkowski[1]) haben auch in der wässrigen Lösung des Platintetrachlorids $PtCl_4$ die Existenz einer komplexen Säure $PtCl_4OH_2$ dargethan, deren Salze sich z. T. freiwillig umlagern, in solche der Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6, wobei offenbar ein chlorärmerer $[PtCl_2O]$ Rest[2]) in irgend welcher Form nebenher gebildet werden müsste. Herr F. Kohlrausch[3]) beobachtete an diesen Platinlösungen

1) Zeitschr. f. phys. Ch. 28 (1899), 546—555.

2) Dittenberger u. R. Dietz, Wied. Ann. 68 (1899), 853—859; Zeitschr. f. Elektroch. VI (1900), 378 R., wo ein Druckfehler $HPtCl_6$ statt H_2PtCl_6; Zeitschr. f. phys. Ch. 32 (1900), 402 R.

3) Zeitschr. f. phys. Ch. 33 (1900), 257—279.

eine im Dunkeln geringere und von unerkannten Zufälligkeiten beeinflusste, im Lichte erhebliche Hydrolyse. Auch die Säure H_2PtCl_6 zeigt in verdünnteren Lösungen (über $^1/_{100}$ n) eine derartige Hydrolyse.

Von den Herren Dittenberger und R. Dietz[1]) konnten diese Untersuchungen bestätigt werden. Die Deutung derselben durch Herrn J. Wagner[2]) erscheint als die wahrscheinlichste, wonach der Zerfall erfolgt nach $2H_2PtCl_4O = H_2PtCl_6 + PtCl_2O + H_2O$. Diese Konstatierungen sind sehr wichtig! Sie erklären den leidigen Missstand, dass Lösungen, die anfangs wunderschön arbeiteten, nachdem sie einige Tage oder Wochen unbenutzt standen, durchaus andere Resultate ergaben, wie es mir bei meinen Untersuchungen sehr häufig begegnete. Arbeitende Bäder verändern sich ja infolge der unlöslichen Anoden immer, indem sie nicht nur metallärmer werden, sondern auch Oxydationen bezw. Reduktionen ausgesetzt sind, über die nur langwierige Untersuchungen Auskunft geben können.

Auch das beobachteten die genannten Herren[3]) bei der Elektrolyse ihrer Lösungen. Die Plativerbindungen sind in Lösung farblos bis gelb, die Platoverbindungen dagegen dunkelroth bis fast schwarz. Die letzteren Lösungen erinnern auffallend an die Bredigschen[4]) Metalllösungen; es erscheint auch nicht unwahrscheinlich, dass solche aus Plativerbindungen reduzierte Lösungen colloidales Platin enthalten.[5]) Die genannten Autoren fanden nun eine Verfärbung der Lösung an der Kathode, welche die eingetretene Reduktion anzeigt.

Platin ist ein Metall, das mit Leichtigkeit Gase absorbiert. Herr F. Kohlrausch[3]) hat Untersuchungen darüber angestellt, welche Mengen Gase elektrolytisch erzeugtes Platin beherbergen kann und fand, dass der Gasgehalt mit der Platinausbeute wächst, aber relativ dazu mit steigender Stromdichte abnimmt. Über die verschiedenen Eigenschaften des mit O oder H beladenen Platins geben wertvolle Aufschlüsse die eingehenden Untersuchungen der Herren L. Mond,

1) Vgl. S. 30 Anm. 2.

2) J. Wagner, Zeitschr. f. phys. Ch. 28 (1899), 66 f.; Miolati, Zeitschr. f. anorg. Ch. 22 (1900), 446.

3) Vgl. auch F. Kohlrausch, Wied. Ann. 63 (1899), 423—430. Zeitschr. f. phys. Ch. 28 (1899), 372 R.; Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 413; Jahrb. d. Elektroch. IV (1898), 89.

4) Zeitschr. f. angew. Ch. (1898), Heft 4; Zeitschr. f. phys. Ch. 29 (1899), 336 R.

5) Manche davon klären sich mit der Zeit unter Abscheidung von Platin.

W. Ramsay und J. Shields.[1]) Dieselben sind von Bedeutung da, wo Lösungen mit Platinelektroden untersucht werden, an denen ja einerseits O, andererseits H zur Abscheidung gelangt.[2]) Hier muss auf das Original verwiesen werden. Dass auch Platin anodisch angegriffen wird, hat Herr Haber[3]) nachgewiesen und auch hier die Nernst'sche Theorie bewährt gefunden. In der gleichen Arbeit macht er darauf aufmerksam, dass bei hohen Stromdichten Platin an der Kathode zerstäubt wird unter Gewichtsabnahme. Darauf, dass Platinschwarz und -schwamm an der Luft in Berührung mit Salzsäure sich merklich löst, macht schon Herr Dudley[4]) aufmerksam; bei Arbeiten mit platinierten Anoden müsste man dies ev. beachten.

Durch Messungen der Polarisation an dünnen Platinmembranen[5]) haben die Herren Nernst und Scott[6]) die Meinung des Herrn Arons[5]), dass durch solche Membranen hindurch Depolarisation erfolge, bestätigen können. Sie steht im Einklang mit der Beobachtung der Herren Mond, Ramsay und Shields[1]), dass ein Stück Platin gleichzeitig am einen Ende Wasserstoff und am anderen Sauerstoff zu enthalten vermag.

Der Vorschlag des Herrn Altmann[7]), U. S. A. P. 543824, Platinlegierungen gegen Anoden aus der Legierung in einem entsprechend gemischten Elektrolyten unter Zusatz organischer Stoffe abzuscheiden, scheint doch noch der Bestätigung zu bedürfen. In Platinlegierungen löst sich zwar Platin auffallend leicht in Säuren, aber nur, wenn das legierende Metall im Überschuss ist; damit wären aber die Eigenschaften des Platins verlassen und der Zweck des Ganzen nicht recht einleuchtend.

Für die Abscheidung des Palladiums findet sich nur ein Rezept bei Langbein (in Mol pro Liter):

0,0235 Palladiumchlorid, 0,25 Ammonphosphat, 0,02 Benzoesäure; auch Chlorpalladium in Chlorammonium und Palladiumcyanid in Cyankalium ist vorgeschlagen, doch soll letztere Lösung weniger gut arbeiten.

---

1) Zeitschr. f. phys. Ch. 19 (1896), 25—62; 25 (1898), 657—685. Daselbst Litteraturangaben.

2) Vgl. auch Jahrb. d. Elektroch. V (1899), 175.

3) Zeitschr. f. anorg. Ch. 16 (1898), 438—449.

4) Journ. Amer. Chem. Soc. 15, Mai 1893; Zeitschr. f. phys. Ch. 21 (1896), 318 R.

5) Litteratur, vgl. Jahrb. d. Elektroch. III (1897), 33; IV (1898), 78.

6) Wied. Ann. 63, 386—389; Jahrb. d. Elektroch. IV (1898), 78 R.

7) Zeitschr. f. Elektroch. II (1896), 429; Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 201.

Über den Zustand dieser Lösungen vermag man vorerst nichts auszusagen. Die wissenschaftlichen Arbeiten über Palladium behandeln zumeist seine Occlusionsfähigkeit für Gase. Ich nenne die der Herren Thoma[1]), Krakau[2]), Mond, Ramsay und Shields[3]), welch letztere das Verhältnis Pd_3H_2 fanden, ohne aber eine chemische Verbindung anzunehmen im Gegensatz zu Berthelot.[4]) Auf Grund der Absorptionsfähigkeit konstruierten Cailletet und Collardeau[5]) ihren Gasakkumulator.

Die bisher behandelten Edelmetalle sind mit Ausnahme des Palladiums gekennzeichnet durch die Schwierigkeit, mit der sie einfache Kationen und infolgedessen einfache Salze bilden. Mit grösster Leichtigkeit dagegen bilden sie komplexe Anionen, wie Kationen, besonders mit Ammoniak und dessen Abkömmlingen, von denen ganze Reihen dargestellt und in einer umfangreichen Litteratur behandelt sind. Das Studium dieser Körper von physikalisch-chemischem Standpunkte aus würde grosses Interesse bieten.

3. Silber.

Das Silber ist dasjenige der Edelmetalle, welches eine ausgezeichnete Reaktionsfähigkeit besitzt, so dass es Salze mit fast allen Säuren bildet. Gleichzeitig hat es die Fähigkeit behalten, Bestandteil komplexer Ionen zu sein.

Bei Herstellung der Silberbäder wird ausschliesslich das komplexe Kaliumsilbercyanid $KAgCy_2$ in Cyankalilösung verwendet. Nur die angegebenen Konzentrationen weichen etwas von einander ab. Man verwendet zwei Arten Bäder: eines $^1/_5$ mol. an Silber in $^1/_5$ bis $^1/_2$ mol. Cyankalium für Gewichtsversilberungen — Plattierungen — und ein verdünnteres, $^1/_{10}$ mol. an Silber in $^1/_{10}$—$^1/_6$ mol. Cyankali. Die vorkommenden Differenzen zeigt

Tabelle III, unter Weglassung der Autoren.

1. konz. Bad:

$KAgCy_2$:	0,18;	0,20;	0,23;	0,27;	0,32;
KCN:	0,24;	0,15—0,18;	0,30;	0,18;	0,60;

1) Zeitschr. f. phys. Ch. 3 (1889), 69—109; die p. 82 berechneten Volumzahlen stimmen nicht mit den p. 83 gegebenen Gewichtszahlen. Berechnet man aus letzteren die Zahl Mole, so findet man die Verbindung Pd_3H daraus.

2) Zeitschr. f. phys. Ch. 17 (1895), 689—704.

3) Zeitschr. f. phys. Ch. 26 (1898), 109—112.

4) Compt. rend. 119, 834; Jahrb. d. Elektroch. I (1895), 46.

5) Compt. rend. 119, 830; Jahrb. d. Elektroch. I (1895), 45; Haber, Elektrochemie 230 f.

Normal: $KAgCy_2$: 0,23;
KCN: 0,15—0,18;

2. verd. Bad:

$KAgCy_2$:	0,088;	0,093;	0,10;	0,03;
KCN:	0,19—0,29;	0,09—0,12;	0,12—0,21;	0,10—0,33;

Normal: $KAgCy_2$: 0,10;
KCN: 0,10—0,15.

Zum Ansatz der Bäder dient Cyansilber oder Chlorsilber. Wird letzteres angewendet, so gelangt durch doppelte Umsetzung eine dem Silber äquivalente Menge Chlorkalium KCl in den Elektrolyten. In diesem Falle haben die Rezepte auch einen um ebensoviel höheren Cyankaligehalt vorgesehen. Die Chlorkalium enthaltenden Bäder müssen infolge der stärkeren Dissociation dieses Salzes einen geringeren Widerstand haben. Dies bestätigen auch Angaben von Pfanhauser, wonach das Chloridbad 1,65, das reine Cyanidbad aber 2,88 Ω spez. Widerstand[1]) besitzt.

Der Widerstreit der Meinungen, ob dieser Gehalt an Chlorkalium schadet oder nicht, ist auf Grund der modernen Anschauungen sehr einfach zu entscheiden. Durch das KCl kommen neben undissociiertem, als Ballast wirkendem Salz, die Ionen $K^{\cdot}$ und Cl' in die Lösung. In dieser sind $K^{\cdot}$ Ionen so wie so vorhanden, die durch die Dissociation und in geringem Maasse durch die Hydrolyse des Cyankaliums KCN und des Kaliumsilbercyanids $KAgCy_2$ gebildet werden. Da nun ein Überschuss von Cyankali, d. h. Kaliumionen, bis zu gewissem Betrage der Elektrolyse nichts schadet, so wird auch der durch KCl in den Elektrolyten gebrachte Betrag von $K^{\cdot}$-Ionen auf dieselbe keinen Einfluss haben. Die Chlorionen haben keine Wirkung auf das Silbersalz, weil die Konzentration der Silberionen geringer ist als die Löslichkeit des Chlorsilbers im Elektrolyten, folglich die wenigen $Ag^{\cdot}$- neben den Cl'-Ionen ebenso bestehen können, wie in einer ungesättigten, wässrigen Lösung von AgCl. Bei der Elektrolyse wird das Chlor neben dem Cyan zur Anode geführt und verursacht dort die Bildung von $Ag^{\cdot}$-Ionen. Diese treten sogleich mit den Cyanionen zum Komplex zusammen, es findet also auch anodisch keine Störung statt. Wohl aber wirken die Chlorionen auf die Dissociation des Cyankaliums ein! Es liegt hier der Fall vor, dass zwei Anionen Cy' und Cl' um dasselbe Kation $K^{\cdot}$ konkurrieren. In dem Falle geht die Dissociation beider Salze zurück, und zwar

1) Pro cbdm = $(10\ cm)^3$.

die des so wie so nicht stark dissociierten Cyankali sehr beträchtlich.[1]) Gleichzeitig geht auch die Hydrolyse zurück. Das ist aber ein direkter Vorteil, da die Einwirkung der Luftkohlensäure auf die Cy′-Ionen, die den Cyanverlust der Bäder mit bewirkt[2]), dadurch erheblich vermindert wird. Es folgt also daraus, dass ein Zusatz von KCl nicht nur nicht schadet, sondern sogar — natürlich innerhalb bestimmter Grenzen — direkt empfohlen werden kann.

Aus Untersuchungen des Herrn Cohen[3]) ergiebt sich ferner die umkehrbare Gleichung

$$KAgCy_2 + AgCl \rightleftarrows 2\,AgCN + KCl,$$

welche den Zusammenhang zwischen dem Komplex, dem an der Anode ja fortgesetzt entstehenden Cyansilber, und dem KCl ergiebt. Liest man diese Gleichung von rechts nach links, so sieht man, dass das KCl die Überführung des Cyansilbers an der Anode in $KAgCy_2$ sogar begünstigt. In diesem Falle in überschüssigem Cyankali erscheint $AgCl = Ag^{\cdot} + Cl'$ als Konstante, ebenso auch die Menge an KCl. Bildet sich wenig AgCN, so geht die Konzentration an $KAgCy_2$ zurück, bildet sich reichlich AgCN, so steigt die Konzentration des Komplexes. Derartige Schwankungen entstehen aber im Betriebe jedesmal beim Wechseln der Ware. Es würde also eine „Verschlammung“ der Anoden durch zu reichliche Bildung von AgCN[4]) hier eher vermieden sein. Ob das die Erfahrung bestätigt, ist mir nicht bekannt. Die Silberbäder erfordern 0,5—1,2 Volt mal 0,25 bis 0,6 Amp. Pfanhauser giebt 0,9—1,5 Volt mal 0,3 Amp. bei einer Ausbeute von 99%. Die Bäder haben eine sehr lange Lebensdauer, 10—15 Jahre, bedürfen aber zeitweise der Korrektur, da die Kohlensäure der Luft unter Steigerung der Leitfähigkeit einwirkt:

$$2KCN + H_2CO_3 = K_2CO_3 + 2CNH.$$

Die Anhäufung der Pottasche im Bade über 15% schadet dem Niederschlag, der dann spröde, grau und körnig wird, „das Bad schmiert“, während er sonst ganz weiss und mit feinkrystallinischer Struktur, ähnlich wie Bisquitporzellan, erscheint. Man entfernt den Kohlensäuregehalt durch Baryt und giebt die berechnete Menge Blausäure zu, oder regeneriert gleich mit Cyanbaryum. Noch andere interessante

1) Vgl. Zeitschr. f. phys. Ch. 18 (1895), 247.

2) Die Reaktion $2KAgCy_2 + H_2CO_3 = 2HCN + K_2CO_3 + 2AgCy$, welche auch in konz. Lösungen erfolgt (Kistiakowsky, Zeitschr. f. phys. Ch. 6 [1890], 101) wird dadurch nicht berührt.

3) Zeitschr. f. phys. Ch. 18 (1895), 60—69.

4) Es bildet sich an den Anoden auch Paracyan als dunkler „Schlamm“.

Nebenreaktionen finden im Bade statt, nämlich die Bildung von Ameisensäure und Ammoniak. Diese Körper sind nützliche und notwendige Bestandteile, so dass frische Bäder schlecht arbeiten, wenn man ihnen nicht alte Badflüssigkeit bis zu $^1/_8$ oder aber auf 100 l 30 ccm konz. Ammoniak und 15 g ameisensaures Kali zusetzt. Die Art, wie beide Körper wirken, ist vollkommen unbekannt.

Der Silberniederschlag selbst hat eine unbequeme Eigenschaft, er erscheint häufig gelblich und läuft an der Luft viel schneller an, als massives Silber. Man begegnet diesem Übelstand, welcher ein Übergewicht des Niederschlages bedingt[1]), dadurch, dass man die Waren stromlos im Bade hängen lässt oder in Cyankaliumlösung bringt. Dann verschwindet die gelbe Farbe und damit auch die Leichtigkeit des Anlaufens. Es wird also etwas aus dem Niederschlage herausgelöst, aber was das ist, weiss man nicht. Ähnliche Erscheinungen beobachtete Herr Kahle[2]), der in dem voltametrischen Silberniederschlag von zu hohem Gewicht dunkle Stellen erhielt, die bei fortgesetztem Auswaschen zugleich mit dem Übergewicht verschwanden. Ob es sich hier um Silbersubnitrate bezw. -subcyanide handelt, ähnlich den von Herrn Luther[3]) beobachteten -subhaloiden, die beim Wässern etwa nach der Gleichung

$$Ag_2Cy = AgCy + Ag, \text{ bezw. } Ag_2NO_3 = AgNO_3 + Ag$$

zerfallen könnten, bedarf erst der Untersuchung; es würde sich so das Verschwinden des Übergewichtes unter Erlangung des theoretisch geforderten deuten lassen! Dass diese Erscheinungen zu vermeiden sind, beweist die Reversibilität der Elektrolyse von $KAgCy_2$, die Herr Caspari[4]) festgestellt hat. Man darf daraus aber keine Folgerungen für die Praxis ziehen, da man einerseits dort nicht immer die nötigen Versuchsbedingungen schaffen kann, andererseits geringe Nebenreaktionen, die sich im Betriebe in Wochen und Monaten störend häufen, bei solchen Laboratoriumsversuchen in die Versuchsfehler fallen und gar nicht bemerkt werden können.

Das Silber gehört auch in seinen komplexen Salzen zu den recht gut studierten Körpern, so dass man im stande ist, sich ein Bild

---

1) Lilly S. Kollock, Journ. Am. Ch. Soc. 21 (1899), 911; Zeitschr. f. Elektroch. VI (1899), 331 R.

2) Zeitschr. f. Instrum.-Kde. 18, 229—240, 267—276; Jahrb. d. Elektroch. V (1899), 27—29.

3) Zeitschr. f. phys. Ch. 30 (1899), 628—680. Vgl. auch Guntz, Compt. rend. 128 (1899), 996—998; Zeitschr. f. phys. Ch. 30 (1899), 166 R.

4) Zeitschr. f. phys. Ch. 30 (1899), 96 f.

vom Zustande der Lösung eines Silberbades zu machen. Diese Möglichkeit verdankt man einer, auch methodisch vorbildlichen Untersuchung der Herren Le Blanc und Noyes[1]) über das Kaliumsilbercyanid, welche mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden $^1/_2$ Dutzend verschiedener Komplexe in der Lösung je nach deren Konzentration festgestellt haben, nämlich $K_2Ag_2Cy_3$, $K_2Ag_2Cy_4$, $KAgCy_2$, K_3AgCy_4, $K_3Ag_2Cy_5$, $K_3Ag_3Cy_6$. Hiernach liegt in dem konzentrierteren Silberbad der Komplex K_2AgCy_3 vor, während in dem verdünnteren die Komplexe K_2AgCy_3 und $KAgCy_2$ zu ziemlich gleichen Teilen vorhanden sind. Die Dissociation dieser Komplexe ist auch nicht so einfach, als man annahm. Herr Morgan[2]) hat vielmehr gefunden, dass dieselbe stufenweise erfolgt, gemäss den Gleichungen

$KAgCy_2 = K^{\cdot} + AgCy_2$; $AgCy_2 = AgCy + Cy'$; $AgCy = Ag^{\cdot} + Cy'$

und zwar immer in bedeutend abnehmendem Maasse, so dass die Konzentration von $Ag^{\cdot}$ schliesslich nur $3{,}65 \times 10^{-11}$n ist, wenn die $KAgCy_2$-Lösung $^1/_{20}$n $= ^1/_2 \times 10^{-1}$n war.

Über die Überführungszahlen des Cyankalis und des Kaliumsilbercyanids liegen anscheinend nur die Messungen von Herrn Hittorf[3]) (1853—1859) vor. Dieselben sind für 2n-Cyankalilösung zu 0,543, für $^1/_6$n- zu 0,53 und für $^2/_3$n-$KAgCy_2$ zu 0,594 für das Kation angegeben. Neuere Bestimmungen habe ich nicht finden können.

Die Leitfähigkeiten wurden von den Herren Le Blanc und Noyes[1]) und von Herrn Kistiakowski[4]) gemessen und bestätigten die schon erwähnte grössere Komplexität in konzentrierteren Lösungen.

An weiteren, für ein eingehenderes Studium wichtigen, wenn auch nicht direkt verwendbaren Arbeiten nenne ich die über komplexe Silbersalze der Herren:

Bodländer[5]), Joannis u. Crozier[6]), Reychler[7]), E. Cohen[8]), Jarry[9]), Konowalow[10]), welche die Ammoniakverbindungen von

1) Zeitschr. f. phys. Ch. 6 (1890), 397—400.

2) Zeitschr. f. phys. Ch. 17 (1895), 513—535. Vgl. dagegen Jahrb. d. Elektrochemie II (1896), 22.

3) Ostwald, Klassiker 23, S. 35 u. 74.

4) Zeitschr. f. phys. Ch. 6 (1890), 101. Die Art, wie die CO_2 einwirkt und sich bei der Elektrolyse verhält, ist noch nicht aufgeklärt; die Richtigkeit der üblichen Anschauung erscheint zweifelhaft.

5) Zeitschr. f. phys. Ch. 9 (1892), 730—743.

6) Compt. rend. 118 (1894), 1149—1151; Zeitschr. f. phys. Ch. 15 (1894), 136 R.

7) Bull. Soc. chim. (1895), 387—392; Zeitschr. f. phys. Ch. 18 (1895), 672 R.

8) Zeitschr. f. phys. Ch. 18 (1895), 60—69.

9) Compt. rend. 124 (1897), 288—291; Zeitschr. f. phys. Ch. 24 (1897), 381.

10) Zeitschr. f. phys. Ch. 28 (1899), 558 R.

Silbersalzen beziehungsweise die komplexen Silberthiosulfate (Cohen) behandeln.

Die Überführungszahlen und Leitfähigkeiten mehrerer Silbersalze maassen die Herren M. Loeb und Nernst.[1])

Die Potentiale von Silber in seinen Lösungen bestimmten die Herren Küster und Thiel[2]), nachdem schon die Herren Küster und Steinwehr[3]) auf Grund der Zersetzungsspannungen die elektroanalytische Trennung von Silber und Kupfer zu einem glatten Verfahren gestaltet hatten.

Die schon genannte Arbeit des Herrn Kahle über die Verhältnisse beim Silbervoltameter wurde von den Herren Richards, Collins und Heimrod[4]) durch sehr eingehende Versuche bestätigt, bei denen die Beobachtung von Wichtigkeit ist, dass sich an der Anode eine anscheinend komplexe Silbersäure bildet, demnach der anodische Vorgang ohne besondere Maassregeln nicht streng reversibel für Silber ist.

Über die Natur des Silbersuperoxyds brachten Beiträge die Herren Mulder und Heringa[5]), wie Sulč[6]), wonach dieses eine sehr komplizierte Zusammensetzung Ag_7NO_{11} hat, und beim Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in Ag_7NO_6 übergeht. Nach Sulč kann man ein $Ag_2O_2N_2O_7$ als Salz einer Übersalpetersäure vermuten.

Die bekannte Erscheinung, dass Silber aus Nitratlösung grauweiss und mit grober Struktur, aus Cyanidlösungen aber reinweiss und mit ganz feiner Struktur erhalten wird, ist noch nicht genügend studiert. Die Arbeiten über allotrope Modifikationen des Silbers der Herren Carey Lea[7]) und Petersen[8]) — letzterer fand thermische Unterschiede zwischen der grauen und weissen Form — weisen vielleicht der Untersuchung den Weg.

Es mag hier gleich bemerkt werden, dass die Frage nach der Natur des sogenannten Metallschwammes eng mit dieser der allo-

1) Zeitschr. f. phys. Ch. 2 (1888), 948—963.

2) Zeitschr. f. anorg. Ch. 23 (1900), 25—27.

3) Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 451—455.

4) Zeitschr. f. phys. Ch. 32 (1900), 321—347; ferner Myers, Wied. Ann. 55 (1895), 288; Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 33. Schuster und Crossley Proc. Roy. Soc. London 50 (1892), 344. Beibl. 16, 443; G. Wiedemann, Elektrizität II, 479.

5) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15 (1895), 1—51. Zeitschr. f. Elektroch. III (1896), 135 R.

6) Zeitschr. f. anorg. Ch. 12 (1896), 89—97; 180 f. Zeitschr. f. Elektroch. III (1896), 135 R. Jahrb. d. Elektroch. III (1897), 40.

7) Sillim. Am. Journ. 37 (1889), 476—492; Zeitschr. f. phys. Ch. 4 (1889), 494.

8) Zeitschr. f. phys. Ch. 8 (1891), 616—618.

tropischen Modifikationen verknüpft ist. Unter dem Begriff „Schwamm" wird dabei eine ganze Reihe von Erscheinungen zusammengefasst, die strenger getrennt werden müssen.[1]) Man kann vom schön krystallinischen Zinn- und Bleibaum und dem körnig gut krystallisierten Kupfer über das blättrige Gold und das ästelig verfilzte Blei — besonders aus organischen Lösungsmitteln — das grobschwammige, an der Unterlage noch haftende Zink, das feinschwammige, zumeist nicht haftende Platin bis zu dem schlammigen Platin aus einigen Platolösungen und dem pulverigen Kupfer bei hohen Stromdichten eine ganze Stufenleiter solcher verschiedener Erscheinungsarten undichter Metallabscheidungen aufstellen, deren Entstehung an ganz bestimmte Bedingungen geknüpft ist. In einzelnen Fällen hört beim Erwärmen des Elektrolyten die Schwammbildung auf unter denselben übrigen Bedingungen, unter denen sie im kalten Bade stattfindet. Diese Erscheinungen bedürfen noch sehr eingehender Studien. Für die beiden Modifikationen von Zinn hat Herr Cohen[2]) den Umwandlungspunkt feststellen und so den Zusammenhang klarlegen können. Sein Entschluss, diese interessanten Untersuchungen auch auf andere Metalle auszudehnen[3]), wird wohl auch zur Feststellung weiterer Umwandlungspunkte bei solchen führen. Man wird dann in der Lage sein, zu untersuchen, ob bei der Schwammbildung ähnliche Dinge vorliegen, oder ob man es lediglich mit Oberflächenerscheinungen zu thun hat. Bei mehreren Metallen, z. B. dem Zink, spielen ja auch chemische Vorgänge im Elektrolyten mit, in anderen Fällen, z. B. beim Eisen und Platin, die Occlusion von Gasen. Beim Silber, Blei, Zinn, Kupfer, vielleicht auch Nickel scheinen die Verhältnisse aber doch anders zu liegen und locken sehr zu näherem Studium.

4. Kupfer und seine Legierungen.

Das Kupfer und seine Salze sind Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen gewesen. Leider sind aber dabei die galvanostegischen Lösungen zu kurz gekommen, über deren Zustände und Verhalten sich daher nur wenig aussagen lässt.

Seiner Lösungstension nach ist Kupfer durchaus ein edles Metall, doch reiht seine Reaktionsfähigkeit gegen Sauerstoff, welche

1) Vgl. Spring, Zeitschr. f. phys. Ch. 1 (1888), 480; Mylius und Fromm, B. B. 27 [1] (1894), 630—651 und Zeitschr. f. phys. Ch. 14 (1894), 566 R. ferner G. Wiedemann, Electricität II, 481, 509 f.

2) Zeitschr. f. phys. Ch. 30 (1899), 601—622; 623—627.

3) Zeitschr. f. phys. Ch. 33 (1900), 57—62.

Tabelle III.

Autoren	Rezept:								Im Elektro-		
	Cu-acetat	KCN	K_2CO_3	$(NH_4)_2CO_3$	NH_3	Na_2SO_3	Na_2CO_3	NaHSO$_3$	Cu_2Cy_2 4KCN	α. K_2 β. Na_2 — SO_4	K — $C_2H_3O_2$
P. W.	0,07	0,31		0,10-0,12		0,05			0,35	β. 0,04	0,07
T. B.	0,07	0,23	0,04	0,12		0,05			0,35	,, 0,04	0,14
S. u. B.	0,07	0,31			0,12	0,05			0,35	,, 0,04	0,07
L. W.	0,10	0,23	0,04		0,18		0,14	0,19	0,05[1]	,, 0,05	0,19
,, ,,	0,10	0,32	0,05		0,18		0,07	0,08	0,05	,, 0,05	0,20
St.	0,10	0,31				0,10	0,06		0,05	,, 0,05	0,10
P. W. Sch.	0,10	0,31				0,08	0,07		0,05	,, 0,05	0,10
P. W.	0,10	0,31		0,18		0,08	0,07		0,05	,, 0,05	0,10
S. u. B.	0,10	0,31			0,08	0,08	0,14		0,05	,, 0,05	0,10
T. B.	0,10	0,31			0,21	0,08	0,14		0,05	,, 0,05	0,10
,, ,,	0,10	0,32	0,05		0,17	0,03	0,07		0,05	,, 0,03	0,14
L. W.	0,10	0,35					0,09	0,19	0,05	,, 0,05	0,10
W.	0,10	0,38			0,18	0,08	0,09		0,05	,, 0,05	0,10
L. T. B.	0,09-0,10	0,30-0,40	0,05-0,06		0,09-0,11	0,02			0,045-0,05	,, 0,02	0,018-0,022
P. W.	0,10	0,43		0,15		0,03	0,04		0,05	,, 0,03	0,14
P.	0,10	0,43		0,07		0,02			0,05	,, 0,02	0,16
S. u. B. Sch.	0,10	0,43			0,17	0,03	0,07		0,05	,, 0,03	0,14
S. u. B.	0,10	0,43		0,09		0,16			0,05	,, 0,05	0,10
P. W.	0,25	0,92[9]							0,12[8]		0,50
Normal.	0,10	0,30				0,05	0,05		0,05	,, 0,05	0,10
	Cu_2Cy_2										
L.	0,06	0,54	0,11						0,06		
	Cu_2Cy_2 4KCN										
L. St. W. P.	0,18	0,03		0,04[10]			0,03		0,18		
St.	0,05	0,08				0,06-0,08	0,02		0,05		
	$Cu.Cu_2(SO_3)_2$										
L. St.	0,03	0,37					0,02-0,04		0,05	,, 0,02	
L.	0,03	0,37	0,16						0,05	α. 0,02	
Normal.	0,03	0,30					0,16		0,05	β. 0,016	
	$CuSO_4$										
L.	0,10[12]	0,27[11]		0,12				0,19	0,05	,, 0,05	
W.	0,12[12]	0,38				0,08	0,09		0,06	,, 0,06	
Normal.	0,10[13]	0,30				0,05			0,05	,, 0,05	
								H·K·$C_4H_4O_6$	Cu·$(C_4H_4O_6)_2$		
					NaOH						
L. T.	0,08-0,10				0,11-0,21		0,15	0,10	0,08-0,10	0,08-0,10	
L. W. B.	0,12-0,14				1,20		0,32	0,53	0,12-0,14	0,12-0,14	0,39-0,40
Normal.	0,10				x		0,10	0,10	0,10	0,10	
	Cu_2O										
L. St.	0,05	0,31						0,19	0,05		
T.	0,05	0,31							0,05		
Normal.	0,05	0,30						0,10	0,05		
								Normal	0,05		

[1]) Cu_2Cy_2 2,3KCN. [2]) 0,02 Na_2SO_3 zu wenig. [3]) 0,05 Na_2CO_3 zu wenig.
[8]) m. 2,7 KCN. [9]) 1/3 davon entweicht als Cy_2. [10]) NH_4Cl. [11]) 0,08 KCN zu wenig.

liten vorhanden:						Auf 1 Mol Cu im Elektrolyt:					
α. Na β. NH_4 $-C_2H_3O_2$	α. K_2 β. Na_2 CO_3 γ. $(NH_4)_2$	α. Na_2; β. K_2 γ. $(NH_4)_2$ $-SO_3$	α. Na; β. K $-OH$ γ. NH_3	α. K β. NH_4 $-CN$	freie Säure	NH_4 od. K $-CN$	Alkali: $:SO_4$ $+:SO_3$	Alkali-Carbon.	organ. Salze	freies Alkali	freie Säure
β. 0,07	γ. 0,06-0,08	α. 0,02		α. 0,10		3,4	0,7	0,9	2,0		
—	γ. 0,12 β. 0,01	„ 0,02		„ 0,02		2	0,7	1,6	2,0		
β. 0,07	—	„ 0,02	γ. 0,05	„ 0,10		3,4	0,7	—	2,0	0,7	
α. 0,01	β. 0,03	„ 0,14	„ 0,18	—		1,2	1,9	0,3	2,0	0,2	
—	„ 0,03	„ 0,03	„ 0,18	„ 0,02		2,2	0,8	—	2,0	0,2	
„ 0,10	„ 0,01	„ 0,05		„ 0,01		2,1	1,0	0,1	2,0		
„ 0,10	„ 0,02	„ 0,03		„ 0,01		2,1	0,8	0,2	2,0		
„ 0,10	„ 0,20	„ 0,03		„ 0,01		2,1	0,8	2,0	2,0		
„ 0,10	„ 0,09	„ 0,03	„ 0,08	„ 0,01		2,1	0,8	0,9	2,0	0,8	
„ 0,10	„ 0,09	„ 0,03	„ 0,21	„ 0,01		2,1	0,8	0,9	2,0	2,1	
„ 0,06	α. 0,03 β. 0,04	[2]	„ 0,15	β. 0,02	$C_2H_4O_2$	2,2	0,3	0,7	2,0	1,5	
—	[3]	α. 0,14		α. 0,05	0,10	2,5	1,9	—	1	—	1
„ 0,10	β. 0,04	„ 0,03	„ 0,18	„ 0,08		2,8	0,8	0,4	2	1,8	
—	0,005-0,015	[4]	γ. 0,09-0,11			2,0	0,2	0,05-0,1	2	0,9-1,1	
„ 0,06	β. 0,01 γ. 0,13	[5]		α. 0,05 β. 0,04		3,3	0,3	1,4	2	—	
β. 0,04	γ. 0,02	[6]		α. 0,07 β. 0,06		3,3	0,2	0,2	2	—	
α. 0,06	β. 0,04	[7]	γ. 0,15	α. 0,09 β. 0,04		3,3	0,3	0,4	2	1,5	
β. 0,10	γ. 0,04	„ 0,11		α. 0,13		3,3	1,6	0,4	2	—	
						1,4	—	—	2	—	
α. 0,10						2,0	0,5	—	2	—	
	α. 0,11			„ 0,30		4,5	—	1,1	—	—	
	β. 0,03		„ 0,04 [10]	„ 0,03		2,1	0,2 [10]	0,6			
	„ 0,02	α. 0,06-0,08		„ 0,08		2,8	0,6-0,8	0,2			
	β. 0,01-0,02	β. 0,03 α. 0,015		„ 0,07		2,7	0,7	0,1-0,3			
	α. 0,15	β. 0,05 α. 0,016 β. 0,03		„ 0,07		2,7 2	0,7 0,66	1,5 —			
	α. 0,05 γ. 0,02	γ. 0,14		[11]		1,7	1,9	0,7			
	α. 0,06 γ. 0,09	„ 0,02		„ 0,02		2,2	0,8	1,5			
	α. 0,05					2	0,5	0,5			
	α. 0,10 β. 0,05		α. 0,06-0,20			—	1,0	1,5	—	1-2	
	α. 0,06-0,07 β. 0,20-0,18		α. 1,20			—	1,0	2,8-2,9	4,0	12	
	α. 0,05		„ x			—	1,0	0,5	—	x	
					$NaHSO_3$						
		α. β. 0,10		0,01	0,09	2,1	1,9				
			β. 0,10	0,01		2,1	—	—	—	1	
		α. β. 0,10				2	1				
	α. 0,10			0,02		2,1	1,0				

[4]) 0,02—0,04 Na_2SO_3 zu wenig. [5]) 0,02 Na_2SO_3 zu wenig. [6]) dto. 0,03. [7]) dto. 0,02.
[12]) als Carbonat. [13]) 1 Mol $CuSO_4 = \frac{1}{2}$ Mol $(CuOH)_2CO_3$.

bewirkt, dass es sich an der Luft von selbst oxydiert, es unter die unedlen Metalle ein. Es bildet zwei Salzreihen, entsprechend der Cupro- und Cupristufe. Die Salze der starken Säuren, ausser den Halogenen, sind vorwiegend Cuprisalze, da darin die Cuproionen zersetzt werden nach der Gleichung $2\,Cu^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + Cu$; Cuprochlorid oxydiert sich schon an der Luft sehr schnell, die anderen Halogene sind beständiger. Cuprisulfatlösungen enthalten stets Cuproionen, die darin unter geeigneten Bedingungen bis zu einer gewissen Grenze angereichert werden können. Von den Cyaniden sind nur die der Cuprostufe beständig; Cupricyanid zersetzt sich spontan: $2\,CuCy_2 = Cu_2Cy_2 + Cy_2$ unter Blausäureentwicklung, doch giebt es ein Cuprocupricyanid $CuCy_2 \cdot Cu_2Cy_2$. Die Bildung von Cuprocyaniden aus Cuprisalzen und Cyankalium ist folglich nur unter Verlust der Hälfte der äquivalenten Menge Cyan möglich, ausser bei Gegenwart von Reduktionsmitteln; man findet dazu in den Rezepten Natriumsulfit verwendet Na_2SO_3, das sich zu Na_2SO_4 oxydiert. Neben den komplexen Cyaniden finden sich auch komplexe Salze organischer Säuren — veranlasst wohl durch die Fehlingsche Lösung — oder des Ammoniaks vorgeschlagen. In einem Teil der letzteren hat man das Kupfer als Bestandteil eines komplexen Kations anzunehmen, doch ist von diesem die Cuproreihe nicht luftbeständig, sie oxydiert sich sofort. 1 Amperstunde ergiebt aus der Cuprostufe 2,37 g, aus der Cupristufe nur 1,18 g Metall; daher ist die Cuprostufe für den Betrieb vorteilhafter.

Die sehr zahlreichen Rezepte enthält die Tabelle III, während die Reaktionsgleichungen in Tabelle IIIa verzeichnet sind. In beiden ist zwischen den Angaben des Rezeptes und dem unterschieden, was aus den Komponenten nach der Mischung im Bade entstanden ist. Danach ist ein „Normalrezept" gebildet. Wie man aus der Zurückführung der Verhältnisse auf 1 Mol Kupfer ersieht, ergiebt die ganze Fülle an Rezepten stets denselben typischen Elektrolyten mit geringen Abweichungen in den Einzelheiten.

Die Formel für das Kaliumcuprocyanid $Cu_2Cy_2 \cdot 4KCN$ in den Tabellen ist die in der Galvanostegie übliche rein empirische, nach der auch das Salz im Handel ist. In Wirklichkeit ist die Formel $KCuCy_2$[1]) analog dem Silbersalz, und die empirische also $2(KCuCy_2 + KCN)$.

---

1) Küster, Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 505. Fleurent, Compt. rend. 116, 190 f. giebt die doppelte Formel. B. B. 26 (1893), 4, 140 R.; Malmberg, Arch. der Pharm. 236, 248—60; Chem. Centr. Bl. 1898, II, 330 f. Vgl. auch W. Bolton, Zeitschr. f. Elektroch. II (1895), 73—79, 93—98, 183—190; Zeitschr. f. phys. Ch. 21 (1896), 519 R.; Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 20.

Tabelle IIIa.

Reaktionsgleichungen:

Ia. $2Cu^{II}(C_2H_3O_2)_2 + Na_2SO_3 + 2KCN + Na_2CO_3$
$= Cu^{I}_2Cy_2 + Na_2SO_4 + 2C_2H_3O_2K + 2C_2H_3O_2Na + CO_2.$
$(Na_2SO_3 = NaHSO_3 + {}^1/_2 Na_2CO_3$ oder $1\,NaOH).$
Cu_2Cy_2 zu „lösen" sind $2-4\,KCN$ nötig.

Demnach: Rezept:	im Bad:
$2\,Mol.\ Cu\cdot(C_2H_3O_2)_2$	$1\,Mol.\ Cu_2Cy_2\cdot 2-4\,KCN.$
$4-6$ „ KCN	1 „ $Na_2SO_4.$
1 „ Na_2SO_3	4 „ $Na\cdot C_2O_2H_3.$
1 „ Na_2CO_3 o. a.	1 „ CO_2 entweicht.

Daher 50% KCN, welches aber nur KCN und K_2CO_3 keine Verunreinigungen enthält, zweckmässig, da es die beiden Stoffe im Verhältnis $2KCN : 1K_2CO_3$ enthält bezw. $(2 \times 65{,}2 =)\ 130{,}4 : 138{,}3$.

Ib. Fehlt das Na_2SO_3 oder andere ähnliche Bestandteile, so entweicht Cy_2. Denn
$Cu(C_2H_3O_2) + 2KCN = CuCy_2 + 2KC_2H_3O_2;$
$3\,CuCy_2 = Cu_2Cy_2\cdot CuCy_2 + Cy_2.$
$2\,Cu_2Cy_2\cdot CuCy_2 + 6-12\,KCN$
$= 3\,Cu_2Cy_2\cdot 2-4\,KCN + Cy_2.$

$6\,Cu(C_2H_3O_2)_2 + 18-24\,KCN = 3\,Cu_2Cy_2\,2-4\,KCN + 12\,KC_2H_3O_2 + 3Cy_2$
(ev. $3Cy_2 + 6NH_4 = 6(NH_4)Cy$.

IIa. $2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = (Cu\cdot OH)_2CO_3 + 2Na_2SO_4 + CO_2.$
b. $(Cu\cdot OH)_2CO_3 + 2KH\cdot C_4H_4O_6 = 2Cu\cdot(C_4H_4O_6) + K_2CO_3 + H_2O + CO_2.$
c) $(Cu^{II}\cdot OH)_2CO_3 + Na_2SO_3 + 2KCN = Cu^{I}_2Cy_2 + K_2CO_3 + Na_2SO_4 + H_2O.$

Demnach: Rezept:		im Bad:
a) $2\,Mol.\ CuSO_4 + 2Na_2CO_3$	=	$1\,Mol.$ Kupfercarbonat.
b) 1 „ $(Cu\cdot OH)_2CO_3$		2 „ $Cu(C_4H_4O_6)$ gelöst in x Mol. NaOH.
2 „ $K\cdot H\cdot C_4H_4O_6$		1 „ $K_2CO_3.$
x „ $NaOH$		
c) 1 „ $(Cu\cdot OH)_2\cdot CO_3$		1 „ $Cu_2Cy_2\cdot 2-4\,KCN.$
1 „ Na_2SO_3		1 „ $K_2CO_3.$
$4-6$ „ KCN		1 „ $Na_2SO_4.$

III. $Cu_2O + 2NaHSO_3 + 2KCN = Cu_2Cy_2 + 2NaKSO_3.$

Demnach: Rezept:	im Bad:
$1\,Mol.\ Cu_2O$	$1\,Mol.\ Cu_2Cy_2\cdot 2-4\,KCN.$
2 „ $NaHSO_3$	2 „ $NaKSO_3.$
$4-6$ „ $KCN.$	

IV. $2Cu_2\cdot Cu\cdot(SO_3)_2 + 6KCN + Na_2CO_3 = 3Cu_2Cy_2 + K_2SO_4 + 2K_2SO_3 + Na_2SO_3 + CO_2.$

Demnach: Rezept:	im Bad:
$2\,Mol.\ Cu_2\cdot Cu\cdot(SO_3)_2$	$3\,Mol.\ Cu_2Cy_2\cdot 2-4\,KCN.$
6 „ KCN	1 „ $K_2SO_4.$
1 „ Na_2CO_3	2 „ $K_2SO_3.$
$6-12$ „ KCN	1 „ $Na_2SO_3.$
	1 „ CO_2 entweicht.

Die Gewohnheit, das der Elektrolyse unterworfene Salz nach Rezepten durch mehrfache Umsetzungen erst im Bade zu erzeugen, entstammt noch einer Zeit, wo Chemikalien-Fabriken und -Handlungen nur spärlich bestanden, daher schwer erreichbar waren, und auch die Güte ihrer Produkte, sobald es sich nicht um die einfachsten Salze handelte, oft alles zu wünschen übrig liess. Heute, so betont Herr Stockmeier mit Recht, wo auch kompliziertere Körper rein dargestellt werden, ist ein solches Verfahren unrationell, vielmehr sind die Vorschläge (Pfanhauser, auch Langbein) zu begrüssen, welche die der Elektrolyse thatsächlich unterworfene Verbindung direkt in Wasser lösen und sofort das fertige Bad haben. Bei diesem Verfahren hat man natürlich auch die Dosierung der Zusätze genau in der Hand, während jetzt zuweilen ein fast unentwirrbares mixtum compositum entsteht, weil die einzelnen Komponenten nie genau in stöchiometrischen Mengen genommen werden und nun bald hier bald da ein Rest als Ballast im Bade verbleibt.

Über die Wirkung der Zusätze gilt auch hier sinngemäss das Gleiche, was schon beim Silber ausgeführt wurde, doch kann man sie nicht bis ins letzte Detail verfolgen, weil spezielle Untersuchungen fehlen und die Verwendung ungleichioniger Zusätze die Verhältnisse kompliziert; ferner sind die hinzugefügten Salze z. T. veränderlich, z. B. Na_2SO_3. Man weiss nur, dass letzteres die anodische Lösung des Kupfers befördert.[1]) Ob auch hier reversible Prozesse vorliegen, wie sie Herr Cohen bei der Bildung der Cyansilberkomplexe gefunden hat, ist noch nicht untersucht worden.

Die seltener verwendeten alkalisch-organischen Kupferlösungen verdienten mehr Beachtung. Allerdings muss bei ihnen der organische Bestandteil, der ebenfalls elektrolytisch verändert wird, vorsichtig ausgewählt werden, so dass keine „verschmierenden" Produkte dadurch ins Bad kommen. Die Resultate der Untersuchungen über die Elektrolyse organischer Säuren geben dazu nur Fingerzeige, da man es dort mit der energischen Einwirkung von Strömen relativ hoher Spannung, hier aber mit der dauernden mässigen Einwirkung niedrig gespannter Ströme zu thun hat. Dabei spielt die Natur der Elektrode ebenfalls mit. Untersuchungen darüber gestalten sich daher sehr langwierig und schwierig.

---

1) Stockmeier, Handbuch, p. 85. Doch bedarf die Ansicht, dass anodisch Cuprocupricyanid entsteht, der Untersuchung; nach Angaben des Herrn Bolton, l. c., 188, wird in cyankalischer Lösung nur Cyanür gebildet zum Unterschied von rhodankalischer, in der das Cyanid, oder bei grosser Verdünnung das Cyanürcyanid entsteht.

Über den Zustand derartiger Lösungen hat Herr Kahlenberg[1]) wertvolle Aufschlüsse gegeben.

Die cyankalischen Bäder werden zuweilen warm, doch meistens wie die alkalisch-organischen nur kalt verwendet.

Die Badspannung beträgt 2—3,5 Volt bei 0,4—0,5 Amp., nach Pfanhauser 2,7—3,4 bei 0,3 Amp., wobei die höchsten Spannungen natürlich bei Verkupferung von Zink nötig sind. Die Ausbeute beträgt (Pfanhauser) 71—81 Prozent.

Die Lebensdauer der Bäder erreicht mehrere Jahre, ist aber nicht so gross wie bei den Silberbädern, da die Veränderungen im Bade zahlreicher sind und die Kosten der Regenerierung bei dem billigen unedlen Metall mehr ins Gewicht fallen, als bei dem Silber. Zudem ist dieselbe nicht so einfach, da ja Sulfate vorhanden sind, nicht nur Carbonate!

Die zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten sind leider nicht direkt verwertbar, aber bieten tiefere Einblicke in die Natur des Kupfers und seiner Salze. Nur die Kupfergalvanoplastik hat einen direkten Nutzen von den Untersuchungen über Kupfersulfatlösungen. Um diese hat sich besonders Herr Foerster[2]) mit seinen Schülern[3]) verdient gemacht, indem er den Vorgang der anodischen Lösung klarlegte. Das Kupfer geht zum Teil als Cuproion in Lösung und man hat in Cuprisulfatlösungen ein Gleichgewicht zwischen Cupro-$Cu^{\cdot}$ und Cupri-$Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen anzunehmen. Diese Untersuchungen wurden bestätigt von den Herren Richards, Collins und Heimrood.[4]) Auch die Untersuchungen der Herren Chassy,[5]) Joannis,[6]) und Wohlwill[7]) bestätigen die Existenz eines Cuprosulfates. Herr Ullmann[8]) hat das

1) Zeitschr. f. phys. Ch. 17 (1895), 577—619; Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 22.

2) Zeitschr. f. Elektroch. III (1897), 479—482, 493—497; Zeitschr. f. phys. Ch. 24 (1897), 560 R.; Zeitschr. f. Elektroch. V (1899), 508—513. Vgl. auch Zeitschr. f. Elektroch. III (1897), 529.

3) Foerster und Seidel, Zeitschr. f. anorg. Ch. 14 (1897), 106—140; Zeitschr. f. phys. Ch. 23 (1897), 184 R.; Jahrb. d. Elektroch. IV (1898), 275, wo irrtümlich Zeitschr. f. anorg. Ch. 24 statt 14 angegeben ist.

4) Zeitschr. f. phys. Ch. 32 (1900), 321—347.

5) Compt. rend. 119 (1894), 271; Zeitschr. f. Elektroch. I (1894), 214 R.; Jahrb. d. Elektroch. I (1895) 240; Zeitschr. f. phys. Ch. 17 (1895), 175 R.

6) Compt. rend. 125 (1897), 948—950; Zeitschr. f. phys. Ch. 28 (1899), 171.

7) Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 405, ferner Glaser, Bose Zeitschr. f. Elektroch. IV (1897/98).

8) Zeitschr. f. Elektroch. III (1897), 516—521; Zeitschr. f. phys. Ch. 24 (1897), 529 R.; Jahrb. d. Elektroch. IV (1898), 93.

Auftreten schwammigen Kupfers studiert, aber nicht stichhaltig begründet; dies beeinträchtigt aber seine thatsächlichen Beobachtungen nicht.

Über die Bedingungen, welche die Technik bei der Kupferraffination einhält, unterrichtet eine Mitteilung des Herrn Ulke,[1]) während Herr Neumann[2]) die Raffination von Kupfer-Nickelstein und Messing als nur in engen Grenzen ausführbar nachwies. Die Löslichkeit von Kupfersulfat bestimmte Herr Etard,[3]) die des Kalium-Doppelsulfates Herr Trevor;[4]) die Leitfähigkeit der Lösung, auch im Gemisch mit Kupfer- und Zinksulfat, Herr Archibald.[5]) Die Herren Muthmann und Stützel[6]) analysierten Doppelkaliumkupferthiosulfate. Die schon von Herrn Hittorf (l. c.) bestimmten Überführungen von Kupfersulfat mass Herr Bein[7]) in $^1/_5$ — $^1/_{1000}$ n-Lösung von neuem, wobei sich ein scheinbares Maximum bei 15° C. ergab. Die Leitfähigkeit von Kupfernitrat $^1/_2 Cu(NO_3)_2$ fand Herr Franke[8]) für die Verdünnung $v = 32 - 1024$ zu $\mu = 98{,}68 - 114{,}9$, $\triangle = 16{,}3$, also mit einer für ein zweiwertiges Salz etwas geringen Zunahme. Die Dissociation vieler organischer Kupfersalze bestimmte Herr Calame[9]) aus der Gefrierpunktserniedrigung und aus der elektromotorischen Kraft geeignet zusammengesetzter Ketten.

Für die Elektrolyse von Chloridlösungen wichtig ist namentlich die schöne Arbeit der Herren Coehn und Lenz,[10]) welche das Verhältnis der Ausbeuten aus Chlorid und Chlorürlösungen behandelt; aus ihren Versuchen geht (p. 28) hervor, dass die Zersetzungsspannung des Chlorids höher liegt als die des Chlorürs. Es ist das eine ganz allgemeine Erscheinung! Wenn die Lösungen zweier verschiedener Stufen (i- und o-) eines Metalles in Betracht kommen, so hat die i-Stufe unter sonst gleichen Bedingungen immer das höhere Potential, d. h. sie hat das Bestreben, Metallionen aufzunehmen oder bei Kombination in einem galvanischen Element aus der o-Lösung solche zu ver-

1) Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 309—313; vgl. ibdm. IV, 346 und 405.
2) Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 316—322, 333—338.
3) Compt. rend. 104 (1887), 1614; Zeitschr. f. phys. Ch. 1 (1887), 524 R.
4) Zeitschr. f. phys. Ch. 7 (1891), 468—476.
5) ibdm. 29 (1899), 352 R.
6) B. B. 31 (1898) II, 1732—1735; Zeitschr. f. phys. Ch. 28 (1899), 753 R.
7) Zeitschr. f. phys. Ch. 27 (1898) 1—54, hier 52. Jahrb. d. Elektroch. V (1899), 93.
8) Zeitschr. f. phys. Ch. 16 (1895), 473; Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 4.
9) Zeitschr. f. phys. Ch. 27 (1898), 401—420.
10) Zeitschr. f. Elektroch. II (1895), 25—29.

drängen. Also fliesst der Strom in solchen Elementen innerhalb der Lösungen stets von der i- zur o-Stufe.

Über die Dissociation der Chloride bei verschiedenen Temperaturen handelt eine Arbeit von Herrn Salvadori,[1]) über Doppelsalze bezw. Komplexe der Kupferchloride Arbeiten der Herren Meyerhoffer[2]) und Le Blanc und Noyes.[3]) Ammoniakalische Kupfersalze untersuchte Herr Reychler[4]) und fand, dass 4 Mol NH_3 zum Komplex gebunden werden, analog den Silbersalzen, die als einwertig $2\,NH_3$ binden. Herr v. d. Linde[5]) fand, dass Kupfer und seine Legierungen in Ammoniumkarbonat anodisch gelöst werden; danach würde also die Gegenwart von Ammonsalzen im Bade förderlich sein. Es wäre das so zu verstehen, dass dadurch die Bildung komplexer Salze erreicht und so die Ionenkonzentration gering gehalten würde, folglich die Lösungstension voll zur Geltung gelangen könnte. Als Kuriosum mag erwähnt werden, dass ein Herr Courant[6]) sich auf Grund kühner „Konstitutionsformeln" die bekannten Bäderrezepte hat patentieren lassen. Diese Salzmischungen, die nur gelöst zu werden brauchen, entsprechen den von mir als „Normalrezept" bezeichneten Verhältnissen und haben insofern Interesse.

Die meisten der genannten Arbeiten enthalten wieder zahlreiche Litteraturnachweise, auf die näher einzugehen Sache einer speziellen Durcharbeitung der einzelnen Metallösungen ist.

Von den Legierungen des Kupfers werden elektrolytisch hauptsächlich nur Messing und — in viel geringerem Umfange — Bronce abgeschieden. Die Zusammensetzung der Broncebäder und ihre Behandlung ist Fabriksgeheimnis. Für gewöhnlich erzielt man den Bronceton durch Regulierung der Spannung in Messingbädern. Diese kennzeichnen sich als Gemische von Zink und Kupferlösungen. Die angegebenen Rezepte vereinigt in gewohnter Weise Tabelle IV.

Gewöhnliches Messing hat die Zusammensetzung 30 % Zink auf 70 % Kupfer d. h. $\frac{Zn}{Cu} = 0{,}43$ in Mol. In den Messingbädern ist, wie die Tabelle IV zeigt, das Verhältnis Zink : Kupfer zweckmässigerweise ein viel höheres, nach den zuverlässigsten Vorschriften 1,3 — 1,5. Die

1) Gaz. chim. 26, 1—237; Jahrb. d. Elektroch. III (1897), 9 f.
2) Zeitschr. f. phys. Ch. 3 (1889), 336—346; 5 (1890), 97—132.
3) Zeitschr. f. phys. Ch. 6 (1890), 396.
4) Bull. Soc. chim. 1895, 387—392; Zeitschr. f. phys. Ch. 18 (1895), 672 R.
5) D. R. P. 102646, 1898; Zeitsch. f. Elektroch. V (1899), 489 R.
6) Engl. P. 5468, 1900; Zeitschr. f. Elektroch. VI (1900), 560 R.

Tabelle IV.

Autoren	$Cu(C_2H_3O_2)_2$	$ZnCl_2$	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	KCN	$NaHSO_3$	Na_2CO_3	K_2CO_3	$(NH_4)_2CO_3$	NH_3	Na_2SO_3	H_3AsO_3	$\frac{Zn}{Cu}$	$\frac{KCN}{Cu+Zn}$
L.	0,06	0,08			0,54	0,19	0,11					0,002	1,3	4,0
L.	0,07	0,09			0,43	0,27		0,09		0,23			1,3	3,0
W. L. P. W.	0,06	0,07			0,58	0,19	0,35						1,2	4,5
P. W.	0,07	0,09			0,46				0,19		0,11		1,3	3,0
P. W. NB!	0,15	0,22			1,23						NB!		1,5	3,3
St.	0,06	0,08			0,54						0,10		1,3	4,0
S B. B. T. Sch.	0,06	0,065			0,77						0,08		1,0	6,4
S B B. T. Sch.	0,07	0,09			0,76		0,35			0,09	0,11		1,3	5,0
W.	0,06	0,07			0,46	0,24	0,10						1,2	3,4
W. P.	0,07	0,06			0,57		0,03				0,06		0,9	4,4
W.	0,02			0,020—0,03	0,04—0,06			0,24		0,14			1—1,5	1,0—1,5
L. P. S B. Sch. W.			0,06	0,05	0,2—0,3	0,19	0,07					0,002	0,8	2—3
S B. T. NB!			0,01— 0,03	0,08— 0,20	0,25— 2,10						NB!		3,0— 7,0	3—0,9
W.			0,2	0,17	1,54	0,48							0,8	4,1
W.			0,09	0,04	0,38	0,24			NH_4Cl			0,002	0,4	3
W. P.			0,08	0,07	0,54		0,10		0,04				0,9	3,6
	Cu_2CuCy_4	$ZnCy_2$												
L.	0,025	0,09			x	0,19	0,11						1,2	0,7
L. W.	0,016	0,06			1,07		1,21	0,22					1,2	2,3
	$Cu_2Cy_2 4KCN$													
St. W.	0,09	0,16			0,03		0,04 — 0,08		NH_4Cl 0,04		0,04		0,9	2,6
	$Cu_2Cu(SO_3)_2$													
L St.	0,025			0,06	0,43		0,014				0,15		0,8	3,2
	$CuCl_2$	$ZnCl_2$							NH_4NO_3					
S B.	0,04	0,06			0,04			0,88	0,76				1,5	0,4
S B.	0,02	0,05			0,15			0,72					2,5	2,0
	$Cu_2Cy_2 4KCN$		$ZnCy_2 2KCN$											
Normal	0,05		0,10		0,04 +x						0,10		1,0	2,2 +x
									Messing 30% Zn + 70% Cu =				0,43	

gewünschte Zusammensetzung, hier die „Farbe", der kathodischen Abscheidung wird nur durch Variation der Stromdichte, d. h. Spannung, erzielt. Die Zusammensetzung des Elektrolyten ist für die Praxis an und für sich gleichgültig, solange nur der kathodische Niederschlag dieselbe Zusammensetzung hat wie die Anoden und diese so gleichförmig gelöst werden, dass die Verhältnisse im Bade sich nicht ändern.

Bei der Elektrolyse steigt der Zinkgehalt der kathodischen Abscheidung mit der Spannung. Ebenso wirkt die Änderung der Temperatur, indem bei gleicher „Stromstärke" im kälteren Bade mehr Kupfer, im wärmeren mehr Zink in die Legierung eingeht. Die Erklärung, dass bei der Erwärmung der Widerstand sinkt, also die Badspannung bei gleicher Stromstärke steigen muss, liegt nahe, genügt aber allein nicht; der Vorgang ist von mehreren Einflüssen abhängig, die im einzelnen nur durch eingehende Untersuchungen festgestellt werden können. Auch der Abstand von der Anode wirkt natürlich im gleichen Sinne, indem die den Anoden näheren Teile mehr Zink, die ferneren mehr Kupfer erhalten; bei grossen profilierten Gegenständen ist das oft recht störend.

Die Messingbäder werden meistens kalt verwendet. Sie beanspruchen 2,5—4 Volt bei 0,5—0,7 Amp. Pfanhauser giebt 2,7 bis 3,2 Volt und 0,3 Amp. an, wobei die höhere Zahl für Vermessingen von Zink gilt, und die Ausbeute zu 65—73 %.

Das Messingbad beansprucht ein erhebliches theoretisches Interesse.

Die Möglichkeit, überhaupt Kupfer und Zink nebeneinander ohne weiteres abscheiden zu können, beweist, dass beide Metalle, die sonst in der Spannungsreihe so weit auseinander stehen, in der That entsprechend den schon erwähnten Bestimmungen von Poggendorf, Hittorf u. a. in der Lösung der Cyanide sehr nahe aneinander rücken. Nach Poggendorf folgt Kupfer sofort auf Zink. Es würde das besagen, dass die Konzentration der Kupferionen im Kaliumcuprocyanid ungemein viel kleiner wäre, als die im Kaliumzinkcyanid, das allerdings ein wenig hydrolysiert ist.[1]) Genauere Messungen darüber fehlen, doch verhalten sich Zink und Kupfer in Cyankali fast gleich, etwa so wie Nickel und Kobalt in den Sulfaten.

Die Erscheinung, dass sich bei höheren Stromdichten, d. h. also Spannungen, von zwei Metallen, das unedlere reichlicher, ja bei ge-

1) Walden, Zeitschr. f. anorg. Ch. 23 (1900), 376.

nügend hohem Strom so gut wie ausschliesslich ausscheidet, ist dem Galvanotechniker schon längst geläufig. Er benutzt sie bei seinen Messingbädern ebenso, wie wenn er „Rotgold" aus gemischten Kupfer- und Goldlösungen, „Rosagold" aus gemengten Gold-, Silber- und Kupferlösungen oder „grünes" Gold aus ebensolchen Gold- und Silberlösungen erzeugt. Wenn es nun auch schliesslich leichter erklärlich scheint, dass so nahestehende Metalle, wie Zink und Kupfer es in den Cyanidlösungen ja sind, sich derart verhalten, so zeigte Herr Houllevigue[1]) doch, dass auch für die gemischten, allerdings konzentrierten, Sulfatlösungen dasselbe gilt. Auch Herr Foerster[2]) und Toepffer[3]) bestätigen das Vorhandensein einer allgemeinen Regel durch ihre Untersuchungen. Bei der Arbeit des letzteren ist zu beklagen, dass während der Elektrolyse eine dauernde Kontrolle des Kathodenpotentials nicht vorgenommen wurde; dieselbe würde wertvolle Aufklärungen gebracht haben.

Auch Natur und Alter der Elektroden spielen hierbei eine Rolle, indem Legierungen ganz andere Potentiale haben als ihre Komponenten, wie schon Herr Laurie[4]) zeigte, ohne aber dem Zustand der Elektrolyten genügend Beachtung zu schenken. Daher ist die Arbeit des Herrn Herschkowitsch[5]) sehr zu begrüssen, welcher diesen Fehler vermeidet und an einer ganzen Reihe von Legierungen sehr umfangreiche und interessante Messungen ausführte. Von Herrn Nernst[6]) wurde die Theorie der Abscheidung von Legierungen entwickelt. Dieselbe gilt aber ohne Einschränkung nur für reversible Vorgänge und der einfache Fall, der sich näher ausgeführt findet, unter der Annahme, dass zwei Metalle als mechanisches Gemenge nicht als Lösung ausfallen, scheint nicht völlig realisierbar, da bisher alle genau untersuchten Fälle mindestens eine geringe Löslichkeit des einen Metalles im anderen ergaben. Das ändert nun an dem Werte der Theorie natürlich nichts, es erschwert nur deren praktische Anwen-

1) Ann. chim. phys. [7] 2, 351; Jahrb. d. Elektroch. I (1895) 47. Zeitschr. f. phys. Ch. 15 (1894), 505 R.

2) Zeitschr. f. Elektroch. IV (1897), 162.

3) Zeitschr. f. Elektroch. VI, (1899), 342 — 344; Zeitschr. f. phys. Ch. 30 (1898), 570 R., vgl. auch S. 66, Anm. 2.

4) Zeitschr. f. phys. Ch. 16 (1895), 749 f.; Jahrb. d. Elektroch. I (1895), 39.

5) Zeitschr. f. phys. Ch. 27 (1898), 123 — 166; Jahrb. d. Elektroch. V (1899), 170 — 173. In der Zeitschr. f. Elektroch. auffallenderweise nicht referiert.

6) Zeitschr. f. phys. Ch. 22 (1896), 539 — 542; Zeitschr. f. Elektroch. IV (1897), 195 f. R.; Jahrb. d. Elektroch. IV (1898), 58 — 60; vgl. auch Haber, Techn. Elektrochemie 274 — 280.

dung, da die zur Rechnung nötigen Konstanten zuerst von Fall zu Fall näher festgestellt werden müssen, eine Aufgabe, die z. T. recht schwierige und langwierige Untersuchungen in Aussicht stellt. Von Herrn Ogg[1]) liegt schon ein Beitrag dazu vor.

Die Abscheidung von Messing hat Herr Morgan[2]) auf Grund derselben Überlegungen näher verfolgt. Er stellt den Elektrolyten her durch anodische Auflösung von Messing bei der zur späteren Abscheidung vorgesehenen Stromdichte. Dabei scheint aber keinerlei Rücksicht darauf genommen zu sein, dass bei dieser Elektrolyse Veränderungen des Elektrolyten durch Zersetzung des Cyankalis (Ameisensäure, Ammoniak) unvermeidlich sind und dass, auch wenn beide Elektroden aus Messing bestehen, erhebliche Nebenreaktionen unbekannter Art (Ausbeute nur bis 71 % Pfanhauser) stattfinden, die, wie stets — sogar bei den Cyansilberbädern — eine fortschreitende Verarmung des Bades an Metall bewirken. Ferner scheint nicht festgestellt worden zu sein, was äusserst wichtig wäre, wie sich die Metallionenkonzentration im Bade ändert, bis zur Ausbildung des schliesslichen Gleichgewichtes, das sich natürlich zwischen den $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot}$-Ionen herstellen muss, wenn der Elektrolyt eine konstante Zusammensetzung erlangt hat. Ferner scheint nicht beachtet, dass sowohl Kathode wie Anode dauernd Potentialänderungen unterworfen sein müssen, je nachdem eines der Metalle sich entsprechend der herrschenden Spannung leichter niederschlägt oder löst, wie das andere, und dass auch hier allmähliche oder schnelle Änderungen bis zur Erreichung eines Gleichgewichtes stattfinden. Endlich müssen sich alle diese Verhältnisse mit der Spannung, dem Widerstand des Bades und der Temperatur sehr bedeutend ändern. Es erscheint vor allem nötig, erst einmal den Zustand einfacher und gemischter Kaliummetallcyanidlösungen genauer zu studieren und in diesen dann die Potentialdifferenzen gegen die verschiedenen Metalle und Legierungen, ehe man mit praktischem Erfolg das Problem der Elektrolyse selbst in Angriff nehmen kann.

Anhaltspunkte dazu bieten die Messungen der Herren Walden[3]) und Bredig.[4])

---

1) Zeitschr. f. phys. Ch. 22 (1896), 536—539; Zeitschr. f. Elektroch. IV (1897), 195 f.; Jahrb. d. Elektroch. IV (1898), 58.

2) Journ. Am. Chem. Soc. 22 (1900), 93–96; Zeitschr. f. Elektroch. VI (1900), 584 R.

3) Zeitschr. f. phys. Ch. 1 (1887), 540; 2 (1888), 49; Zeitschr. f. anorg. Ch. 23 (1900), 375.

4) Zeitschr. f. phys. Ch. 13 (1894), 233, 236, 238.

Die Litteratur über Legierungen findet sich sehr ausführlich in der Arbeit des Herrn Herschkowitsch angeführt, so dass ich nur einiges nachtrage,[1]) was mir noch gelegentlich aufstiess und für die eingehendere Behandlung der Frage von Wert scheint.

Die Nachrichten über elektrolytische Abscheidung von Bronze (Kupfer-Zinn), Nickelbronze (Nickel-Kupfer-Zinn), Neusilber (Nickel-Kupfer-Zink) und ähnliche sind zu unsicher, auch die sehr komplizierten Verhältnisse zu unübersichtlich, um weiter darauf einzugehen, ehe durch genauere Untersuchungen einfachere Fälle aufgeklärt sind.

5. Zinn.

Das Zinn ist elektromotorisch bedeutend unedler als das Kupfer; an der Luft aber ist es beständiger und oxydiert sich nur sehr langsam. Es ist ausgezeichnet durch die Neigung, sauerstoffhaltige Anionen zu bilden SnO_2'' und SnO_3'', welche geradezu die Bildung von Kationen $Sn^{\cdot\cdot}$ erschwert; analog den genannten Anionen sind die schwefelhaltigen z. B. SnS_3''. Infolge des basischen Charakters des Zinnes sind seine Salze hydrolytisch[2]) gespalten und reagieren sauer. Die Stannosalze gehen leicht in Stannisalze über, in warmer alkalischer Lösung unter Abscheidung von Metall, wirken also kräftig reducierend, ein Umstand, der z. B. technisch in der Färberei ausgenutzt wird. Die geringe Fähigkeit, Kationen zu bilden, befördert sehr die Entstehung komplexer Salze. Diese sind physikalisch-chemisch noch wenig studiert.

Das Zinn hat eine ausgesprochene Vorliebe, kristallinisch zu erscheinen, die technisch durch Anätzen verzinnter Eisenbleche dekorativ verwertet wird, die Ausbildung dichter Metallschichten aber sehr hindert.

Die angegebenen Rezepte vereinigt Tabelle V.

Über die danach erhaltenen Lösungen kann man nicht viel aussagen. Merkwürdig ist aber die Verwendung von Cyankali! Ich

---

1) Gautier, Compt. rend. 123 (1896), 109—112, 172—174; Zeitschr. f. phys. Ch. 23 (1897), 180 R.; Charpy, Compt. rend. 124 (1897), 957 f.; Zeitschr. f. phys. Ch. 24 (1897), 524 R.; Hallock, Zeitschr. f. phys. Ch. 2 (1888), 378 f.; Silow. Zeitschr. f. phys. Ch. 3 (1889), 605—607; Spring, Zeitschr. f. phys. Ch. 15 (1894), 65—78; Mylius u. Fromm, B. B. 27 (1894), 630—651; Zeitschr. f. phys. Ch. 14 (1894), 566 f. R.; Destrem, Compt. rend. 104 (1888), 489; Zeitschr. f. phys. Ch. 2 (1889), 248 R.

2) Kowalewsky, Zeitschr. f. anorg. Ch. 23 (1900), 1—24; F. Kohlrausch, Zeitschr. f. phys. Ch. 33 (1900), 273—278.

habe nirgendswo eine Nachricht finden können, dass Zinncyanide untersucht worden seien.[1])

Qualitative Versuche zeigten folgendes: Setzt man zu einer mit Zinnfolie kalt digerierten und filtrierten Zinnchlorürlösung allmählich Cyankalium hinzu, so bildet sich ein Niederschlag, der sich in der Flüssigkeit wieder löst. Nach Zusatz einer gewissen Menge Cyankali, während deren Cyanwasserstoff entweicht, bildet sich plötzlich auf weitere Zugabe ein voluminöser weisser Körper, der sich bei weiterer Zuthat dunkel färbt und als schwerer Bodensatz von geringem Volumen abscheidet. Es macht den Eindruck, als würde ein anfangs gebildeter löslicher Körper durch den weiteren Zusatz hydrolysiert. Bei der vorgeschriebenen Menge Cyankali bleiben die Bäder klar. Die Sache bedarf näherer quantitativer Feststellung.

Tabelle V.

Autoren	$SnCl_2$	$Na_4P_2O_7$	α: KOH β: NaOH γ: K_2CO_3	KCN	$HK \cdot C_4H_4O_6$
L. St. T. B. SB. Sch.	0,005	0,023			
Pf. SB. W. T.	0,04	0,05			
Sch. W.	0,006	0,26	α. 1,98	1,70	
L.	0,01		γ. 0,6	0,15	
L. Sch. W. B.	0,09		α. 0,53	0,15	
Pf. Sch. W.	0,13				0,05
Sch. W.	0,19		γ. 0,45		0,14
Pf. W.	0,18		β. 0,6	0,15	
St.	0,35		β. 1,25	0,15	
	$SnCl_6(NH_4)_2$				
SB. Sch.	0,04—0,08				
St.	0,15				

Die Bäder brauchen $2^1/_2$—4 Volt bei 0,4 Amp. Pfanhauser giebt die Stromverhältnisse beim Pyrophosphatbad zu 2 Volt × 0,2 Amp. bei 99 % Ausbeute, beim Natriumstannatbad zu 0,4 Volt × 0,2 Amp. und 98,5 % Ausbeute an. Die Anoden lösen sich schlecht.

Die galvanische Verzinnung ist weniger dicht und solide als die feuerflüssige, aber unter Umständen sehr dekorativ.

Die Tacony Iron and Metal Company[2]) will eine 75 % Zinn-, 25 % Aluminium-Legierung auf verkupferten Säulen erzeugt haben, die aber nicht haltbar war, aus einem Bad mit 25 % Natrium-

1) Klein, Ann. Chem. Pharm. 74, 85; Michaelis, Anorgan. Chem. V. Aufl. II, 1262.

2) Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 325 R.

stannat, 75 % Natriumaluminat in cyankalischer Lösung[1]) bei 55° mit 80 Amp. pro qm. Doch bedarf die Nachricht erst der Prüfung. Von grosser Wichtigkeit sind die Untersuchungen des Herrn Cohen.[2])

6. Antimon und Arsen.

Das Antimon bildet zwei Reihen Salze, in denen es drei- oder fünfwertig ist; in beiden sind Kationen nicht beständig, höchstens $Sb^{\cdots}$ in stark sauern Lösungen, die aber bei Wasserzusatz unter Bildung basischer Körper hydrolysiert werden. Das fünfwertige Antimon hat den Charakter einer schwachen Säure. Ähnlich dem Zinn bildet auch Antimon mit Sauerstoff, Schwefel etc. Anionen z. B. SbO', SbO'_2, SbO'_3, SbS'''_4, von denen das Antimonyl SbO' ein sehr reaktionsfähiger Körper ist, der leicht den Wasserstoff der Carboxyl- oder gar der Oxygruppe in organischen Oxysäuren zu vertreten vermag. Darauf beruht die Löslichkeit der Antimonoxyde in Wein-, Milch- u. ähnl. Säuren, bezw. ihre Unfällbarkeit durch Wasser in deren Gegenwart.

Es finden sich nur drei Bädervorschriften mit geringen Variationen:

1.	0,05 Antimonchlorür,	3b.	0,15 Antimonchlorür,
	0,54 Salzsäure.		0,23 Weinsäure,
2a.	0,15 Schwefelantimon,		2,14 Salzsäure.
	0,70 Soda.	c.	0,26 Antimonchlorür,
b.	0,10 Schlippesches Salz.		0,56 Weinsäure,
3a.	0,44 Antimonchlorür,		1,23 Salzsäure.
	0,33 Weinsäure.		

Das Bad 1 und 3c. liefert einen explosiven Niederschlag; 3b. jedenfalls auch.

Die Bäder erfordern 3,5—4,0 Volt. Für das Bad mit Schlippeschem Salz schreibt Pfanhauser 2,4—3,7 Volt (Kupfer bis Zink) und 0,35 Amp. vor und giebt 95 % Ausbeute an.

Der Niederschlag dient nur dekorativen Zwecken, da er eine stahlgraue bis blauschwarze Farbe besitzt und an der Luft nicht anläuft.

Merkwürdig ist der aus salzsauern Lösungen erhaltene, glänzende hellgraue Niederschlag, der geritzt unter Abgabe weisser Dämpfe von

---

1) Auch über das Bestehen ev. Aluminiumcyanide scheint nichts bekannt zu sein.

2) Cohen u. van Eyk, Zeitschr. f. phys. Ch. 30 (1899), 601—622. Cohen, ibid. 623—627; 33 (1900), 57—62.

Antimontrichlorid mit starker Erwärmung und selbst Feuererscheinung explodiert. Man führt die Erscheinung auf einen Chlorantimongehalt von 3—8 % zurück.[1]) Doch genügt diese Erklärung offenbar nicht, da dieses Chlorantimon keine Veranlassung hätte, so heftige Erscheinungen zu verursachen, die doch offenbar auf eine tiefergehende Veränderung unter beträchtlichem Energieverlust hinweisen. Ausserdem ist auch dies Chlorantimon vor der Explosion gar nicht nachweisbar, da man den Niederschlag unter kaltem Wasser fein pulvern kann, ohne dass Chlorid abgegeben würde. Und das müsste doch geschehen, wenn es sich nur um Einschlüsse handelte. Erst in Wasser von 75° zeigt sich das Chlorid,[2]) das natürlich sofort hydrolysiert wird, zu basischem Salz und Salzsäure. Es handelt sich also anscheinend um einen noch unbekannten, dem Antimon in wechselnder Menge je nach den Versuchsbedingungen, bes. wohl Stromdichte, beigesellten selbständigen Körper.

Man findet übrigens ähnliche Erscheinungen gar nicht so selten, besonders bei Cyaniden und Halogenen. Beim Silber wurde schon ähnliches berührt (S. 36). Es ist aber wohlbekannt und gefürchtet, dass ein in chloridhaltigen Bädern vernickeltes Eisen unter dem Nickel rostet, auch hier liegt ein Chlorgehalt des Nickels vor. Herr Foerster[3]) beobachtete ebenso bei seiner Nickelelektrolyse in Chloridlösungen das Auftreten basischer Salze an der Kathode und einen Chlorgehalt seines Metalles. Man sollte fast meinen, dass namentlich beim Antimon ein chlorhaltiges Kation vorläge.[4])

Das Arsen[5]) dient seines angenehmen blaugrauen Tones wegen auch nur zu dekorativen Zwecken. Als Elektrolyt dient eine 0,25 bis 0,4 mol.-Lösung von arseniger Säure mit 0,4—0,8 Mol Cyankali, event. noch unter Zugabe von 0,05 Mol Natriumpyrophosphat. Auch hier findet sich, wie beim Zinn, in der Litteratur keinerlei Nachricht über das Vorkommen von Cyaniden des Arsens.

---

1) Pfeiffer, Ann. Chem. 209, 161—184; B. B. 14 (1881), 2681 R.

2) Michaelis-Graham-Otto, V. Aufl., II, 549. Vgl. ferner G. Wiedemann, Elektrizität II, 528f.

3) Zeitschr. f. Elektroch. IV (1897), 163. (Nickeli-jonen?)

4) An wissenschaftlichen Arbeiten über Antimon und seine Salze vgl. Hädrich, Zeitschr. f. phys. Ch. 12 (1893), 493—496; Kahlenberg, ibid. 17 (1895), 603—606; Guntz, Compt. rend. 104 (1887), 850; Zeitschr. f. phys. Ch. 1 (1887), 427 R.; Battelli und Stefanini, Nuovo cim. (4) 9 (1899), 5—66; Zeitschr. f. phys. Chemie 30 (1899), 716 f.

5) Über dessen allotrope Modifikationen Petersen, Zeitschr. f. phys. Ch. 8 (1891), 603—608 mit zahlreicher Litteratur.

Für das Kunsthandwerk würden sich schöne Erfolge mit diesen Lösungen erzielen lassen, wenn sie besser durchgearbeitet wären.

7. Blei.

Das Blei ist das erste Metall der Spannungsreihe, welches über dem Wasserstoff steht. Es bildet zwei- und vierwertige Kationen $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, sowie zweiwertige Anionen mit Sauerstoff PbO_2''. Die $Pb^{::}$ sind unbeständig, die PbO_2'' besonders in alkalischer Lösung vorhanden. Blei ist zur Bildung komplexer Ionen[1]) weniger fähig, als die schon behandelten Metalle, speziell mit Cyaniden und Ammoniak. Dagegen bildet es gerne basische Salze, sowie „Ketten“ vom Typus

$$Pb\begin{matrix}-O-Pb^-\\-O-Pb-O^-\end{matrix}.$$

Auch mit organischen Oxysäuren[2]) reagiert es ähnlich wie Antimon. Mit Natrium bildet es Legierungen.[3]) Das Blei krystallisiert gerne und ist daher nicht ganz leicht abzuscheiden. Dabei ist die Krystallform[4]) aus Nitratlösungen[5]) derb, die aus organischen, aber fein verteilt und locker, von blättrig ästeligem Gefüge.

Auch die Bleisalze erleiden, aber erst in grösseren Verdünnungen, Hydrolyse.[6])

Man verwendet nur zwei Lösungen:

1. Bleiglätte 0,022 Mol. in Kalilauge 0,9 Mol.
2. Bleiacetat 0,012 Mol., Essigsäure 0,083 Mol., mit Bleianoden und sehr schwachem Strom.

Die Anoden bedecken sich mit Bleisuperoxyd, wodurch ein starker Gegenstrom entsteht. Doch kann man diese Bildung leicht verhindern. Dieselbe wird zur irisierenden Färbung verwertet. (Nobilische Ringe.) Vorerst ist das elektrolytische Blei nicht dicht genug, um die metallurgische Bleiplattierung zu ersetzen. Eine dichte wider-

---

1) Le Blanc u. Noyes, Zeitschr. f. phys. Ch. 6 (1890), 387; Fogh, ibd. 84 R.

2) Kahlenberg, Zeitschr. f. phys. Ch. 17 (1895), 577—619; Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 22 f. Daselbst irrtümlich „Jahrb.“ 17, angegeben.

3) Greene u. Wahl, Zeitschr. f. phys. Ch. 8 (1891), 92 R.

4) Foerster u. Günther, Zeitschr. f. Elektroch. VI (1899), 303; ferner Höpfner, Jahrb. d. Elektroch. III (1897), 246; auch Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 17 (1889), 274—279; Zeitschr. f. phys. Ch. 5 (1890), 286 R.

5) Leitfähigkeit: Franke, Zeitschr. f. phys. Ch. 16 (1895), 471.

6) Fernau, Zeitschr. f. anorg. Ch. 17 (1898), 327—354; Jahrb. d. Elektroch. 5 (1899), 62 f.

standsfähige Verbleiung hätte andernfalls technischen Wert, angesichts der zahlreichen verbleiten Apparate, welche in Gebrauch stehen.

8. Nickel und Kobalt.

Die Vernickelung ist dem Umfang nach das wichtigste galvanostegische Verfahren. Es vergeht kein Tag, ohne dass man irgend einen vernickelten Gegenstand in die Hand nimmt. Die Haltbarkeit der Vernickelung ist bei sorgsamer Ausführung eine auffallend gute. Allerdings giebt es kaum ein Fabrikationsgebiet, auf welchem zum Schaden der soliden Fabrikation, namentlich in der sogenannten Massenware, von einzelnen Firmen ein grösserer Schund produziert wird, gleich gross, was den Umfang der Fabrikation, wie die Unreellität der Leistung betrifft. Dies gilt vor allem von den kleinen Bedarfsartikeln, die doch einer relativ starken Abnutzung unterliegen, wie Bleistifthalter, Brieföffner, Tintenfässerdeckel, Schirmbeschläge, Nippsachen, Spielwaren u. s. w., bei denen der Wert der Vernickelung sich nur nach kleinen Bruchteilen von Pfennigen berechnet, also die Ware eine solidere Arbeit sehr wohl vertragen könnte.

In der Spannungsreihe steht Nickel rund 0,21 Volt über dem Wasserstoff, so dass stets eine geringe kathodische Wasserstoffentwickelung die Elektrolyse begleitet. Seiner Lösungstension nach steht es neben dem wenig unedleren Kobalt auf der Grenze zwischen den edlen und unedlen Metallen. Das Verhalten zu Sauerstoff aber, die völlige Beständigkeit gegen Atmosphärilien gliedert beide Metalle praktisch den edlen an. Beide Metalle lösen sich schwierig in Säuren, am schwersten das Nickel. Letzteres ist überhaupt wenig reaktionsfähig, und bildet daher nur schwierig Komplexe, die auch leicht zerstörbar sind, ganz im Gegensatz zu Kobalt, welches sogar mit Ammoniak ungewöhnlich beständige, dem Kochen mit Kalilauge widerstehende Komplexe eingeht. Das Studium dieser Kobaltverbindungen hat eine eigene äusserst umfangreiche Litteratur und eine noch wenig gesichtete, gewaltige Fülle von Thatsachen ergeben, deren Gesetzmässigkeiten noch nicht gefunden wurden.

Die vorgeschlagenen Rezepte vereinigt die Tabelle VI.

Eigentlich komplexe Salze entstehen dabei nicht, denn die meist verwendeten Nickelammonsulfate sind nur Doppelsalze, die zudem in dieser Verdünnung schon erheblich in ihre Komponenten zerfallen sind. Höchstens die Citratbäder könnte man als komplex ansprechen, da ja Oxysäuren die Fällung des Nickels als Hydroxyd durch Alkalien verhindern. Da aber die zur Vernickelung in Betracht kommenden

Tabelle

Autoren	$Ni(NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	Sonstige Ni-Salze	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4Cl	Andere Salze
L. T. P. Sch. B. S. B.	0,17—0,25					
T. S. B W. B.	0,08—0,18			0,05—0,11		
P.		0,17		0,30		
S. B. W. St. Sch.	{ 0,13—0,16	0,18		0,38—0,57 0,47—0,54		
L. T. S. B. St. W. P.	0,13—0,18			0,15—0,19		
L. T.	0,13			0,38		
L.		0,14				
L. T. S. B. St. P. W. Sch.	0,12—0,15					
L. T. S. B. P.	0,13—0,16				0,47—0,61	
L. St. W. Sch.		0,14			0,36	
Sch. (n. Adams 1869)		0,23			0,13	
B.		0,36			0,37	
S. B.		0,18			0,93	
L.			=phosphat: 0,051			Na pyrophos. 0,17
L.	0,17					$MgSO_4$ 0,13
S. B.		0,18				Na_2SO_3 0,20
B.	0,17—0,25					Na_2SO_4 0,02—0,03
L.		0,18				NH_4 tartr. 0,20
L.		0,18				
L.		0,18				Na citr. 0.09
S. B.		0,10				
S. B.		0,21				Na_2SO_3 0,06
S. B.		0,21				
B. n. Powell		0,10	=citrat 0,03			
B. ,,		0,07	{ citr. 0,03 benz. 0,02			
			$NiCl_6 6H_2O$			
L.			0,14		0,62	
St. P.			0,21		0,93	
L.			0,11			
W. Sch.			0,21			
L. ,,Hartvernickelung" 1[3])	0,10			0,13		
L. ,,Hartvernickelung" 2[3])	0,10					
P. ,,Dunkelvernickelung"	0,05					
P. ,,Dunkelvernickelung"	0,04					$Na_2S_2O_3$ 0,20

[1]) Die Lösungen werden alle mit Alkali bis zu schwach sauerer Reaktion (Lackmus) versetzt,
[2]) Geschätzt, da keine Mengenangabe. [3]) Ni : Co = 1 : 0,4.

VI.

Citronen- o. a. org. Säure	Borsäure	Sonstige Zusätze	Ni met. Gehalt	Leitungs-salze	Organ. Salze	Leitungs-salze : Ni	Bor-säure : Ni	Organ. Salze : Ni
			0,17—0,25	0,17—0,25		1		
			0,08—0,18	0,13—0,29		1,50—1,61		
			0,17	0,30		1,77		
			0,18	0,38—0,57		2,1—3,2		
			0,13—0,16	0,60—0,70		4,4—4,6		
0,02—0,04 [1])		PO_8NH_3	0,13—0,18	0,28—0,37	0,02—0,04 [1])	2,0—2,2		0,11—0,25 [1])
0,02 [2])			0,13	0,51	0,02 [1])	4		0,15
	0,32		0,14	—		—	2,3	
	0,40—0,48		0,12—0,15	0,12—0,15		1	3—4	
			0,13—0,16	0,60—0,77		4,4—4,8		
	0,40—0,60		0,14	0,36	0,06	2,6		0,3—0,4
			0,23	0,13		0,57		
			0,36	0,37		1		
			0,18	0,93		5,2		
			0,15	0,17		1,1		
			0,17	0,30		1,8		
			0,18	0,20		1,1		
0,09		$NaHCO_3$ 0,3	0,17—0,25	0,49—0,50	0,09	3,0—2,3		0,5—0,4
		Tannin 0,003	0,18	—	0,20	—		1,1
0,18		KOH 0,13	0,18	—	0,13	—		0,72
			0,18	—	0,09	—		0,50
Benzoes. 0,06			0,10	—	—	—		0,60
			0,21	0,06	0,06	0,3		0,30
			0,21		0,11	—		0,50
Benzoes. 0,06			0,13	—		—		
Benzoes. 0,015			0,12	—		—		
			0,14	0,62		4,8		
			0,21	0,93		4,4		
	0,16		0,11				1,5	
0,03			0,21					0,14
		$Co(NH_4)_2SO_4$ 0,04	0,10	0,27		2,7		
	0,32	0,04	0,10	0,14		1,4	3,2	
			0,05	0,05		1		
		NH_2 0,7	0,04	0,24		6		

daher als „organ. Salz“ verrechnet.

Metalle entweder edler (Kupfer, Messing) oder gleich edel (Eisen) sind und nur Zink wesentlich unedler ist, so genügt offenbar schon ein Bad, in dem die Nickelionen selbst reichlicher vertreten sind. Auch Zink lässt sich direkt vernickeln, wenn auch schwieriger; zumeist wird es, hauptsächlich des schöneren Tones wegen, den dadurch das Nickel bekommt, vorher schwach mit Kupfer oder Messing gedeckt. Dies geschieht besonders bei der Vernickelung von Zinkblechen, welche ein gutes Beispiel für die Kürze der in Betracht kommenden Operationen bietet. Die polierten, entfetteten und gut gespülten Zinktafeln kommen nämlich zuerst 2 Minuten in ein Kupferbad, werden dann schnell und ausgiebig gewaschen und kommen sofort 2—4 Minuten ins Nickelbad. Sie sind dann schon stark und solide vernickelt. Dabei arbeitet man mit Stromdichten von 1,2 Amp. bei 4—5 Volt Spannung, so dass auf den qdm nur ca. 80 mgr Kupfer und 35 mgr Nickel niedergeschlagen werden, d. h. eine Schicht Kupfer von 9×10^{-4} mm und Nickel von 4×10^{-4} mm. Es ist überhaupt erstaunlich, wie wenig Metall unter günstigen Umständen genügt, ein anderes völlig zu überziehen; bei Gold und Platin auf Platten erreicht die Schichtendicke dabei die Grössenordnung 10^{-6} bis 10^{-7} mm. Die Vergoldung feiner Drähte dürfte noch niedrigere Zahlen aufweisen, da hier auf 1 kg Draht nur einige gr Gold kommen. Das Nickel, das aus neutralen oder schwach alkalischen Lösungen erhalten wird, hat einen unter Umständen ausserordentlich schönen dunkeln Ton, der etwa zwischen dem von Platin und Silber liegt. Aus schwachsauern Lösungen erscheint es weiss mit mehr oder weniger grellem Ton. Die Mode verlangt diesen hellen Ton, der aber bei weitem nicht die Schönheit der eigentlichen Nickelfarbe besitzt. Er wird anscheinend hervorgerufen durch einen geringen Wasserstoffgehalt des Niederschlages. Daraus ergiebt sich ein Dilemma. In einer sauren Lösung blättert das Nickel nämlich infolge der Wasserstoffocclusion[1]) nach kurzer Zeit ab und doch ist eine solche nötig zur Erzielung des hellen Tones. Der empirisch gefundene Ausweg ist wissenschaftlich interessant. Man macht die Sulfatlösungen mit Ammoniak schwach alkalisch und dann mit Borsäure oder Citronensäure wieder sauer, also mit schwach dissociierten Säuren. Diese geben genügend $H^{\cdot}$-ionen, um die gewünschte Farbe zu erhalten, aber nicht so viel, dass ein sprödes „aufstehendes" Nickel entstände. Zugleich erzielt

1) Winteler, Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 341; Thoma, Zeitschr. f. phys. Ch. 3 (1889), 92; vgl. aber G. Wiedemann, Elektrizität, II, 483—487, bes. 486, Anm. 1.

man durch Zugabe eines Vorrates an Ammonsalz solcher Säuren einen weiteren Vorteil. Das Nickel löst sich anodisch[1]) nämlich schlecht, so dass das Bad an Metall verarmt, d. h. sauerer wird. Die schädliche Mineralsäure setzt sich nun mit dem Ammonsalz um, und die nicht dissocierte freiwerdende schwache Säure schadet ja nichts.

Die Art der Anoden bedingt einen bemerkenswerten Unterschied, der darauf hinweist, dass dabei verschiedene Potentiale im Spiel sind.

Verwendet man nämlich Walzanoden, so lösen sich diese zwar gleichmässig, aber in zu geringem Maasse; das Bad verarmt an Nickel. Gerade das Gegenteil findet bei Gussanoden statt! Diese lösen sich ungleichmässig, aber zu reichlich, so dass das Bad zu viel Metall enthält, alkalisch wird und sich durch gebildete basische Salze trübt. Die Gussanoden zeigen dabei eine harte sog. Gusshaut, sowie krystallinisches Gefüge, und zwar scheinen diese Krystalle in einem andersartigen Mittel eingebettet zu sein; denn Gusshaut und Krystalle lösen sich nicht, während der übrige Teil der Platte weggelöst wird. Dieselbe behält daher ihre Gestalt bei, während sie porös und brüchig wird. Bricht man nun eine solche lange benutzte Anode auseinander, so zeigt sie sich mit einem schwarzen Pulver von Superoxyd Ni_2O_3 erfüllt. Auch Elektrolytnickelanoden zeigen ähnliche Erscheinungen, indem sie einen krystallinischen Schlamm hinterlassen. Die Erscheinung ladet zu näherem Studium ein. Vermutlich sind in diesen Krystallen die Verunreinigungen angereichert. (Foerster.)

Indem man Walz- und Gussanoden nebeneinander benutzt, gelingt es, den Metallgehalt des Bades längere Zeit ziemlich konstant zu halten. Tritt trotzdem ein Mangel ein, so wird er durch Zugabe von Karbonat oder frisch gefälltem Hydroxyd behoben. Man benötigt 1,8—4, bei Zink 6 Volt, bei 0,5—1 Amp. Pfanhauser nennt 2,3—3,6 Volt bei 0,27—0,5 Amp. und als Ausbeute 90—95 %. Die Bäder werden kalt verwendet. Die Wasserstoffausscheidung neben dem Nickel bewirkt, dass sich Nickelelektroden auch in ihren Nickelsalzlösungen polarisieren.[2])

Die komplexen Nickelcyanüre verhalten sich physikalisch-chemisch ähnlich wie die analogen Kupfer- und Silberverbindungen.

1) Nach v. d. Linde ist es in Ammoncarbonat löslich; Zeitschr. f. Elektroch. V (1898), 489; vgl. S. 47.

2) Vogel, Wied. Ann. 55 (1895), 610—622; Zeitschr. f. phys. Ch. 18 (1895), 680 R.; Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 27.

Die Abscheidung von Nickel gelingt daraus aber nur sehr schwer, so dass die schon anderweit[1]) bezweifelte Nachricht, Elektrolytnickel würde in Amerika technisch aus Cyanidbädern gewonnen,[2]) erst genauerer Bestätigung bedarf.

Herr Foerster hat durch eingehende Untersuchungen[3]) festgestellt, dass Nickel auch in dicken Schichten mit löslichen Anoden aus erwärmten und bewegten reinen Lösungen von Sulfat oder Chlorid, mit Kohlenanoden nur aus dem Sulfat erhalten werden kann.

Eine merkwürdige Beobachtung machte Herr Winkler,[4]) der zu Atomgewichtsbestimmungen Nickel und Kobalt elektrolytisch aus den Ammonsulfatdoppelsalzlösungen abschied. Das Nickel sprang dabei in dünnen gerollten Blättern ab; das Kobalt schied sich grösstenteils dicht ab; letzteres nahm im Wasserstoffstrom geglüht an Gewicht um 0,15 % ab, während das Nickel sein Gewicht nicht änderte; das rührte von einem Oxydgehalt des Kobalts her.

Die verschiedene Oxydierbarkeit von Kobalt und Nickel wird zu ihrer Trennung ausgenutzt von den Herren Vortmann[5]) und Coehn und Salomon,[6]) welch letztere das Verfahren wissenschaftlich begründeten.

Auf Nickel selbst haftet die Vernickelung nicht; man muss Kupfer als Zwischenschicht niederschlagen. Merkwürdig ist, dass die geringen Unterschiede, wie sie verschiedene Nickelbäder ja stets besitzen, genügen, ein festeres und dichteres Nickel zu erzeugen, wenn man einen Gegenstand nacheinander in diese verschiedenen Bäder bringt. Das würde darauf hinweisen, dass man mit periodischen Spannungsänderungen Erfolge bei Vernickelungen erzielen könnte.

Die schon beim Silber berührte Eigentümlichkeit frischer Bäder, „schlecht anzusprechen", findet sich auch beim Nickel. Man kocht daher die Lösungen oder lässt sie „vom Strome durcharbeiten", wobei offenbar günstig wirkende Zersetzungsprodukte entstehen.

Das Kobalt hat einen etwas rötlichen Ton und dient daher vielfach zum Kontrast neben Nickel. Bei Scheren findet man es z. B.

---

1) Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. IV (1897), 164.

2) Ulke, Zeitschr. f. Elektroch. III (1897), 523.

3) Zeitschr. f. Elektroch. IV (1897), 160—165; Zeitschr. f. phys. Ch. 25 (1898), 185 f. R.

4) Zeitschr. f. anorg. Ch. 8 (1895), 1—11; Zeitschr. f. phys. Ch. (1895), 16, 748; Zeitschr. f. Elektroch. II (1895), 15; Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 178.

5) D. R. P. 78236, 1894; Jahrb. d. Elektroch. I (1895), 172.

6) Zeitschr. f. Elektroch. VI (1900), 532.

oft an den Griffen, während die Scherenblätter vernickelt sind. Es ist sehr dehnbar und doch sehr fest. Zum Überziehen von Kupferstichen eignet es sich besser als Nickel, weil es sich in verdünnter Schwefelsäure langsam, aber vollkommen löst, während Kupfer dabei nicht angegriffen wird. Die Operation wird nötig, sobald das Kobalt sich beim Drucken stellenweise abzunützen anfängt, und der Überzug daher erneuert werden muss. Zu dem gleichen Zwecke dient auch eine 25—30 % Kobalt-Nickellegierung, die besonders hart ist, und daher den Namen „Hartvernickelung" führt.

Die Rezepte für Kobalt sind die gleichen, wie die für Nickel; man wendet nur die äquivalente Menge Kobaltsalz an. Die Stromdichte beträgt 0,6 Amp. bei 2,75—3 Volt.[1])

9. Eisen.

Die elektrolytische Abscheidung des Eisens[2]) ist eine der schwierigsten Aufgaben der Galvanotechnik und bisher nur an wenig Plätzen, besonders in Russland und Österreich für die Zwecke des Banknotendruckes[3]) gelöst. Das Verfahren dabei wird geheim gehalten. Da aber die Möglichkeit der Abscheidung somit feststeht, ist es lediglich eine Frage der Zeit oder richtiger der folgerechten Forschung, die Versuchsbedingungen zu finden.

Die Schwierigkeiten werden bedingt durch die grosse Reagierfähigkeit des Eisens, welches nicht nur in zwei Verbindungsstufen, Ferro und Ferri, besteht, sondern auch sehr leicht aus der einen in die andere Stufe übergeht. Die Salze der Ferristufe erleiden Hydrolyse, die zur Bildung basischer Salze oder zur Abscheidung von Hydroxyden[4]) führt, ein Umstand, der sich in den Sulfatbädern sehr unangenehm bemerkbar macht. Zudem bildet es zahlreiche Komplexe. Ferner ist

---

1) Wissenschaftliche Arbeiten vgl. bei „Nickel"; ferner Kistiakowsky, Zeitschr. f. phys. Ch. 6 (1890), 100; Salvadori, Gaz. Chim. 26, 1—237; Jahrb. d. Elektroch. III (1897), 9; Franke, Zeitschr. f. phys. Ch. 16, 473; Jahrb. d. Elektrochem. II, 4; Kallir, Wied. Ann. 31 (1887), 1015; Zeitschr. f. phys. Ch. 1 (1887), 526; Peters, ibdm. 26 (1898), 217. Werner und Miolati, ibdm. 12 (1893), 34—49; 14 (1894), 506—521; 21 (1896), 225—238.

2) Vgl. G. Wiedemann, Elektrizität II, 522—524.

3) Haber, Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 410—413.

4) Goodwin, Zeitschr. f. phys. Ch. 21 (1896), 10—15; Herz, Zeitschr. f. anorg. Ch. 20 (1899), 16—20; Antony u. Gigli, Gaz. Chim. 25, II (1895), 1—12; 26, I (1896), 293—311; Zeitschr. f. phys. Ch. 19 (1896), 191 R.; 26 (1898), 573 f. R.

es ausgezeichnet durch die Fähigkeit, allerlei Stoffe zu lösen[1]) oder zu occludieren,[2]) auch Gase, und dazu findet es bei der Elektrolyse reichlich Gelegenheit. So häufen sich denn hier die störenden Nebenreaktionen in ungewöhnlicher Weise und machen eine Abscheidung ohne Anwendung besonderer Maassregeln unmöglich. Und doch besitzt das elektrolytische Eisen bedeutende Vorzüge! Es erscheint bei richtig geleitetem Prozesse mit einem wunderschönen taubengrauen Matt, ist luftbeständig und rostet nur sehr schwer.[3]) Wird es geglüht, so ist es von staunenswerter Zähigkeit; man kann dünne Blätter davon falzen wie Papier ohne Schaden. Bei anders geleiteter Elektrolyse[4]) freilich zeigt es alle Farben bis zum Blauschwarz und tiefen Braun, ist so spröde, dass es zwischen den Fingern zerrieben werden kann und so hart, dass es Glas ritzt, wird in dicker Schicht porös wie ein Schwamm, oder von Blasen durchsetzt und aufgetrieben. Alle diese Erscheinungen sind natürlich wissenschaftlich von höchstem Interesse und fordern heraus, ihren Ursachen nachzuspüren.

Von den komplexen Salzen[5]) sind die Cyanide[6]) so gering dissociiert, dass einige derselben überhaupt kein Eisen kathodisch abscheiden. Damit hängt wohl die Eigenschaft des Eisens zusammen, sich in Cyankali wie Platin zu verhalten. Es ist ferner bekannt, dass Eisen in alkalischen Lösungen nicht rostet und sich auch gegen Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung wie ein edles Metall verhält, indem es nicht wie die unedlen damit Hydroxyde bildet, sondern Sauerstoff daraus frei macht.[7]) Man hat hier einen zusammenhängenden Komplex von Erscheinungen, die grosse Wichtigkeit besitzen, namentlich angesichts der so eigenartigen Funde, welche Herr

1) Garnier u. Hilleuret, Zeitschr. f. Elektroch. I (1894), 20.

2) Lenz, Bull. de l'Academie d. St. Petersbourg 14, 337; Winteler, Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 339; ferner Houllevigue, Journ. de Phys. (3) 7 (1898), 708 f.; Zeitschr. f. phys. Ch. 29 (1899), 380 R.; Jahrb. d. Elektroch. IV (1898), 300; Thoma, Zeitschr. f. phys. Ch. 3 (1889), 91 f.; Bellati u. Lussana, Zeitschr. f. phys. Ch. 7 (1891), 229; Avery u. Dales, B. B. 32 (1899), 64—68; Zeitschr. f. Elektroch. V (1899), 554 R.; B. B. 32 (1899), 2233—38; Zeitschr. f. Elektroch. VI (1899), 306 f. R.; Verwer u. Groll, B. B. 32 (1899), 806—809; Zeitschr. f. Elektroch. V (1899), 555 R.

3) Haber, Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 411.

4) Hicks u. O'Shea, Electrican 1895, 843; Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 187.

5) Peters, Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 534—537; Zeitschr. f. phys. Ch. 26 (1898), 193—236; Jahrb. d. Elektroch. V, 139; Küster u. Thiel, Zeitschr. f. anorg. Ch. 21 (1899), 116—121.

6) Schaum, Zeitschr. f. Elektroch. V (1899), 316—319; Jahrb. d. Elektroch. V, (1899), 141; Kistiakowsky, Zeitschr. f. phys. Ch. 6 (1890), 100.

7) Graham-Otto, V. Aufl., IV, 2, 1449.

Hittorf[1]) beim Chrom machte und beim Eisen, Nickel und Kobalt bestätigte.[2]) Letztere Arbeit ist geeignet, ganz neue Anschauungen über anodische Vorgänge zu erzeugen.

Die Bäderrezepte sind nicht sehr zahlreich entsprechend der geringen Verwendung, aber ebenso entsprechend den zahlreichen Schwierigkeiten fast alle verschieden. Sie sind im folgenden verzeichnet:

Tabelle VII.

Autoren	$FeSO_4$	NH_4Cl	α: $KHC_4H_4O_6$ β: $MgSO_4$	K_4FeCy_6	
F. SB.	0,15	0,22			*) $Fe_2(SO_4)_3$
L.	0,75	1,9			
St. SB. W.	1,4	1,9			
SB.	0,16 0,07*)	1,12			
W.	0,06	1,87	α. 0,18		
L. St.	0,84		β. 0,51		(Klein)
L.	0,07	(x NaOH)	α. 0,28	0,10	
	$Fe(NH_4)(SO_4)_2$				
L. St.	0,51				
P.	0,17	0,93			
B.	0,68—1,2	1,9			
	$FeCl_2$				
St.	0,53	1,87			

Am meisten Interesse beansprucht davon das Kleinsche Bad, nach welchem vermutlich die Banknoten-Clichés hergestellt werden. Klein vermeidet die durch Oxydation und Hydrolyse des Ferrisalzes bewirkte schädliche Säuerung des Bades durch Magnesiumkarbonat, das in Beuteln eingehängt wird. Die siebente Vorschrift ergiebt eine alkalische Lösung von Berliner Blau.

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 482—92; VI (1899), 6—9; Jahrb. d. Elektroch. V (1899), 123 f.; VI (1900), 153 f.; Zeitschr. f. phys. Ch. 25 (1898), 729 bis 749; 30 (1899), 481—507; Wied. Ann. 65, 320—343.

2) Zeitschr. f. phys. Ch. 34 (1900), 385—402; Zeitschr. f. Elektroch. VII (1900), 168; vgl. ferner dazu Nichols u. Franklin, Americ. Journ. of Sc. 34 (1887), 419; Zeitschr. f. phys. Ch. 2 (1888), 249 R.; Saint-Edmé, Compt. rend. 106 (1888), 1079; Zeitschr. f. phys. Ch. 2 (1888), 506; Gautier u. Charpy, Compt. rend. 112 (1891), 1451—53; Zeitschr. f. phys. Ch. 8 (1891), 692 R.; Houllevigue, Journ. de Phys. (3) 7 (1898), 408—469; Zeitschr. f. phys. Ch. 27 (1898), 682.

Der Zusatz von Magnesiumsulfat hat nicht nur die Wirkung eines Leitungssalzes, sondern einen besonderen Einfluss auf das Aussehen und die Struktur des Eisens. Diese sehr interessante, auch bei anderen ähnlichen Zusätzen zu beobachtende Erscheinung bedarf der Aufklärung. Die verwendete Spannung von 0,5 Volt ist ebenso wie die Stromdichte von 0,02—0,1 Amp. auffallend niedrig und steht noch unter der bei Silber üblichen. Sie bewirkt, dass Clichés wochenlang (Haber l. c.) im Bade bleiben müssen. Das alles, sowie auch die geringe Ausbeute von 69—76 % (Pfanhauser), beweist, dass die Bäder noch unrationell zusammengesetzt sind. In andersartigen konnte ich auch in der That bei $1^1/_2$—2 Volt 0,5 bis 0,8 Amp. benutzen; doch stellen auch diese noch nicht die endgültige Lösung des Problems vor. Die Bäder werden kalt verwendet.

Über galvanische Polarisation von Eisen hat Herr Vogel,[1]) über die Abscheidung von Legierungen Herr Töpffer[2]) gearbeitet.

10. Zink.

Das Zink ist das letzte Metall der Spannungsreihe, welches praktisch noch aus wässriger Lösung elektrolytisch abgeschieden werden kann. Es ist in jeder Beziehung ein unedles Metall, elektromotorisch sowohl, als in seinem Verhalten gegen Sauerstoff. Doch hält es sich an der Luft sehr lange, da die einmal gebildete Oxydschicht weitere Einwirkungen der Atmosphärilien verhindert.

Das Zink bildet mit Leichtigkeit Kationen und gehört daher zu den leicht löslichen Metallen. Auch Anionen mit Sauerstoff ZnO_2'' entstehen bei Gegenwart von Alkalien, in denen sich daher Zinkoxyd löst. Diese Zinkate sind in 2 Formen nachgewiesen ZnO_2Na_2 als derbe Krystalle und ZnO_2HNa als seidenglänzende lange feine

---

1) Wied. Ann. 55 (1895), 610—622; Zeitschr. f. phys. Ch. 18 (1895), 680 R.

2) Zeitschr. f. Elektroch. VI (1899), 342 f. R.; Zeitschr. f. phys. Ch. 30 (1899), 570 f. R.; Jahrb. d. Elektroch. VI (1900), 190—194. (Verhandlungen d. Ges. d. Naturf. Ärzte 71 (1900), II, 124—128). Herr Küster sucht die beobachteten Abweichungen (ibdm. 128) damit zu erklären, dass man nicht berechtigt sei, die bei edleren Metallen bestehenden Gesetzmässigkeiten auf unedle zu übertragen. Dies scheint aber nicht zutreffend, da einerseits Gold und Silber dasselbe Verhalten wie Eisen und Zink u. s. w. zeigen, andererseits aber die technisch angestrebte gleichzeitige Abscheidung von Silber und Kupfer bisher undurchführbar ist. Wohl aber gelingt das bei Silber, Kupfer und Gold. Es wirken also noch andere, bisher nicht erkannte Faktoren mit; vgl. S. 50.

Nadeln.[1]) Daher darf man von vornherein annehmen, dass die Dissociation von $Zn\overset{OH}{\underset{OH}{}}$ in 2 Stufen erfolgt, gemäss

$$Zn\overset{OH}{\underset{OH}{}} = Zn\overset{O'}{\underset{OH}{}} + H^{\cdot}; \quad Zn\overset{O'}{\underset{OH}{}} = ZnO_2'' + H^{\cdot}$$

und dass die letztere Stufe die weniger bevorzugte ist, sonst wäre in Natronlauge der Körper $Zn<\overset{OH}{\underset{ONa}{}}$ nicht möglich.

Auch in Komplexe tritt Zink ein; sie sind ziemlich beständig, sogar die mit Ammoniak. Die mit Cyan wurden schon bei der Messingelektrolyse erwähnt.

Andere als zweiwertige Ionen sind bisher nicht aufgefunden worden.

Da das Zink von keinem anderen in Betracht kommenden Metalle gefällt wird, so besteht kein Grund mehr, komplexe Salze für die Bäder anzuwenden. Es erscheint vielmehr geradezu vorteilhaft, ionenreiche und nicht zu verdünnte Lösungen zu benützen, um die durch den hohen Lösungsdruck erschwerte Abscheidung dadurch zu erleichtern. Trotzdem empfehlen sich aus anderen Gründen unter Umständen alkalische Lösungen, die ja auch arm an Zinkionen $Zn^{\cdot\cdot}$, wenn auch nicht eigentlich komplex sind, besonders zur Verzinkung von Eisen. Denn dieses rostet ungemein leicht, wenn es nur kurze Zeit nass an der Luft bleibt, und das ist bei umfangreichen Stücken nicht zu vermeiden; dann aber haftet das Zink nicht. Im alkalischen Bade korrigiert sich das von selber, weil der „Rost" gelöst und neuer nicht gebildet wird. Auch Fettspuren und dergl. werden dabei entfernt. Die vorhandenen Vorschriften finden sich in Tabelle VIII.

Das Cyanidbad ist von Pfanhauser in der neuesten Auflage gegen ein Bad von 150 g Zinksulfat und 50 g Ammonsulfat im Liter, das also rund 0,5 Mol. Zink und 0,4 Mol. Leitungssalz enthält, aufgegeben worden. Dieses entspricht ganz den von mir soeben entwickelten Gesichtspunkten. Es braucht 0,25—0,83 Volt bei 0,3 bis 1,0 Amp. und giebt natürlich techn. 100 % Ausbeute. Zu Anoden nimmt man Zinktafeln. An der Kathode ist stets eine leichte Wasserstoffentwicklung zu bemerken. Diese bewirkt auch die Polarisation von Zink in Lösungen seiner Salze.[2])

---

1) Schoop, Sekundärelemente III (1895), 44—56, bes. 49; analytisch nachgewiesen als $NaHZnO_2$ von Foerster und Günther, Zeitschr. f. Elektroch. VI (1899), 301—303.

2) Lohnstein, Wied. Ann. 51, 219; Jahrb. d. Elektroch. I (1895), 48.

Die galvanische Verzinkung ist ganz vortrefflich und genügt weitgehenden Anforderungen, im Gegensatz zu den Ansichten, die im Taucherschen Handbuch (1900!) noch vorgetragen werden. Besonders gut geraten die Verzinkungen in erwärmten (40—50°) Bädern.

Bei profilierten Gegenständen entsteht die Schwierigkeit, dass das Zink „nicht in die Tiefen geht". Man muss daher dem Gegenstand angepasste gebogene Anoden verwenden.

Tabelle VIII.

Autoren	$ZnSO_4$	β: Na_2SO_3 α: $(NH_4)_2SO_4$	β: Na_2CO_3 α: NH_4Cl	β: KCN α: KOH	
L.	0,28	α. 0,38	α. 0,37		
L.	0,28 **$ZnCl_2$**			α. (1,11)*)	*) Berechnet aus der Angabe „Kalilauge bis zur klaren Lösung".
L.	0,065 **$ZnCO_3$**		α. 0,37	α. 1,07	
Pf.	0,088 **$Zn(OH)_2$**	β. 0,08	β. 0,07	β. 0,31	
St.	0,4			α. 0,4	
Legierung	$ZnCl_2$	$SnCl_2$	$K{\cdot}H{\cdot}C_4H_4O_6$	$Na_4P_2O_7$	
L.	0,078	0,071	0,085	0,012	

Die Zugabe von Magnesium-, Aluminium-[1]) u. a. Salzen, wie sie wohl empfohlen wird, hat den Vorteil, den jedes „Leitungssalz" hat; ein spezifischer Einfluss, wie bei Eisen, tritt weniger hervor. Allerlei Legierungen, deren eine in der Tabelle vermerkt ist, können ja erhalten werden, so lange aber wie hier immer Zink im Überschuss ist, wirkt das Ganze wie Zink, aber wie unreines, d. h. die Korrosion wird unter Umständen sehr erleichtert.

Charakteristisch für Zinkelektrolysen ist die leichte Schwammbildung. Über dieselbe haben besonders die Herren Mylius und Fromm[2]) und Foerster und Günther[3]) gearbeitet und letztere die Entstehung als von der Gegenwart von Hydroxylionen OH', besser

1) Siemens & Halske, Engl. Pat. 1575, 1896; Zeitschr. f. Elektroch. II (1898), 646 R.

2) Zeitschr. f. anorg. Ch. 9 (1895), 144—177; Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 168 f.

3) Zeitschr. f. Elektroch. V (1898), 16—23; VI (1899), 301—303; Jahrb. d. Elektroch. V (1899), 185; VI (1900), 189, 316. Auch Nahnsen, Berg- u. Hütten-Zeitung (1891), 393—397; Zeitschr. f. phys. Ch. 9 (1892), 380 R.

ausgedrückt wohl vom Mangel an Wasserstoffionen $H^{\cdot}$, abhängig nachgewiesen.[1])

Es wird auffallenderweise vielfach übersehen, dass Zink das Ion ZnO_2'' bildet. Dies ist auch bei den Arbeiten der Herren Binz[2]) und Hagenbach[3]) geschehen. Dieselben fanden, dass Indigo an Zinkelektroden in alkalischer Zinklösung sowohl anodisch wie kathodisch leicht und reichlich reduziert wird, nicht aber in alkalischer oder saurer zinkfreier Lösung durch den elektrolytischen Wasserstoff allein. Daraus folgern sie, dass nicht der Wasserstoff, sondern das Metall das reduzierende Agens sei. Leider finden sich in beiden Arbeiten keine oder doch keine einwandfreien Wägungen beider Elektroden! Diese würden die Sache wohl aufgeklärt haben, denn die Erklärung ist nicht schwer. Löst sich Zink anodisch in einem Elektrolyten aus Natronlauge, so sind Zinkionen $Zn^{\cdot\cdot}$ nicht beständig. Dieselben verwandeln sich vielmehr alsbald nach der Gleichung

$$Zn^{\cdot\cdot} + 2H_2O = Zn\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2H^{\cdot} = Zn\begin{matrix}O'\\O'\end{matrix} + 4H^{\cdot}$$

und bilden nun den Wasserstoff, der „anodisch" das Indigotin

$$(C_{16}H_{10}N_2O_2)'' + 2H^{\cdot} = C_{16}H_{12}N_2O_2,$$

das man sich dabei ionisiert denken kann, reduziert. Der kathodische Vorgang ist einerseits analog der, dass die Wasserstoffionen, die in der Natriumzinkatlösung wie eben gezeigt entstehen, an der Kathode entladen werden müssen, wenn sie nicht sogleich verbraucht werden; haben sie aber Gelegenheit zu Nebenreaktionen, so wird statt ihrer Zink abgeschieden und die reagierfähigen $H^{\cdot}$-Ionen können Indigotin reduzieren. Andererseits werden neben dem Zink stets Wasserstoffionen entladen, da ja auch die Natriumionen an der Stromleitung teilnehmen. Auch diese Wasserstoffionen können reduzierend wirken. Ob sie es thun werden, hängt von der Anwesenheit des Indigotins ab und gewöhnlich ist keines dort, wo die $H^{\cdot}$-Ionen sind. Denn das Indigotin ist an sich sehr wenig löslich und kann nach vorstehender Gleichung nur Anion sein. Es wird daher auch in der kathodischen Grenzschicht Elektrode-Elektrolyt, wo die Entladung der $H^{\cdot}$-Ionen stattfindet, nur sehr spärlich vertreten sein, daher auch die geringe Wirkung. Anders ist es, wenn die $H^{\cdot}$-Ionen nicht elektrolytisch entladen zu werden brauchen, sondern ausserhalb der Grenzschicht

1) Vgl. auch Kümmell, Wied. Ann. 64 (1898), 655—679; Jahrb. d. Elektroch. V (1899), 88 f.

2) Zeitschr. f. Elektroch. V (1898), 5—9.

3) Zeitschr. f. Elektroch. VI (1899), 261—271.

reagieren können; dann wirkt der Indigo wie ein Depolarisatior und beschleunigt sogar innerhalb der durch das Faradaysche Gesetz gezogenen Grenzen die Lösung des Zinks an der Anode. In beiden Fällen ist also in der That der Wasserstoff und nicht das Metall das wirksame Reagens. Wenn nun Herr Binz konstatiert, dass in seiner alkalischen Lösung seine Zinkanode stärker abnahm, als es dem Kupfer im Voltameter entsprach, so ist das keine Stütze für seine Ansicht; denn die Anode musste stärker abnehmen, da sich ja Zink so wie so in Natronlauge löst! Es hätte eine genau gleiche Platte stromlos dieselbe Zeit in demselben Elektrolyten gehalten und deren Gewichtsabnahme in Betracht gezogen werden müssen!

Indessen genügt es nicht, die beiden Reaktionen herauszugreifen, man muss sie im Rahmen des Ganzen betrachten, wo sie sich den äquivalenten Vorgängen an Anode und Kathode einfügen müssen. Man hat nun folgende Ionen in einer alkalischen Zinklösung:

$$Zn^{O'}_{OH},\ Zn^{O'}_{O''},\ OH',\ Na\cdot,\ H\cdot,\ Zn^{\cdot\cdot}$$

neben nichtionisiertem: Zn^{OH}_{OH}, $NaOH$, H_2O. Statt Zn^{OH}_{OH} u. s. w. kann man ebenso Zn^{ONa}_{ONa} u. s. w. setzen, die auch als vertreten angenommen werden müssen; doch ändert das an der Betrachtung nichts, da die Substitution durch $Na\cdot$ mittels der Gleichung z. B.

$$Zn^{O'}_{OH} + H\cdot + NaOH = Zn^{O'}_{OH} + Na\cdot + H_2O \text{ u. s. w.}$$

geregelt wird. Von diesen Ionenarten sind $Zn^{\cdot\cdot}$ und $H\cdot$ nur vorhanden, soweit es der Dissociation des Wassers entspricht.

Stellt man nun die möglichen Vorgänge an den Elektroden übersichtlich zusammen, wobei an der Anode nur die Lösung des Zinkes erfolgen kann, da eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, das durch Zink unter Hydroxydbildung zersetzt wird, nicht stattfindet, so erhält man folgendes Bild:

Anode. Elektrolyt. Kathode.

$$1.\quad Zn \rightarrow \left[\begin{matrix} & OH^- \\ Zn^{\cdot\cdot} + & \\ & OH^- \end{matrix}\right] \begin{matrix} \ldots H\cdot — HO^- \\ + \\ \ldots H\cdot — HO^- \end{matrix} \left[\begin{matrix} Na\cdot & HO^- \\ & + \\ Na\cdot & HO^- \end{matrix}\right] Zn^{\cdot\cdot} \rightarrow Zn$$

$Zn^{\cdot\cdot}$ geht in Lösung; H_2O dissociiert, $2OH'$ verbinden sich mit $Zn^{\cdot\cdot}$, das $H\cdot$ mit vorhandenem OH'; kathodisch erfolgt der umgekehrte Vorgang.

Anode. Elektrolyt. Kathode.

2. $Zn \rightarrow \left[Zn^{\cdot\cdot} + \begin{matrix} -O^- \\ -O^- \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (H\cdot) \\ (H\cdot) \end{matrix} \right] \begin{matrix} H\cdot\!-\!HO^- \\ + \\ H\cdot\!-\!HO^- \end{matrix} \left| \begin{matrix} Na\cdot & -O^- \\ Na\cdot & -O^- \end{matrix} \right] Zn^{\cdot\cdot} \rightarrow Zn$

Dissociiert $Zn(OH)_2$ zu ZnO_2'' und $2(H\cdot)$, so treten letztere mit OH' oder NaO' zusammen; letzteres entsteht kathodisch, wenn aus ZnO_2'' das Zink abgeschieden wird.

3a. $Zn \rightarrow \left[Zn^{\cdot\cdot} + \begin{matrix} OH^- \\ OH^- \end{matrix} \middle| \begin{matrix} H\cdot\!-\!HO^- \\ + \\ H\cdot\!-\!HO^- \end{matrix} \left| \begin{matrix} Na\cdot & OH^- \\ Na\cdot & OH^- \end{matrix} \right] \begin{matrix} H\cdot \\ + \\ H\cdot \end{matrix} \rightarrow H_2 \rightarrow$

b. $Zn \rightarrow \left[Zn^{\cdot\cdot} + \begin{matrix} -O^- \\ OH^- \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (H\cdot)H\cdot\!-\!HO^- \\ + \\ H\cdot\!-\!HO^- \end{matrix} \left| \begin{matrix} Na\cdot & OH^- \\ Na\cdot & OH^- \end{matrix} \right] \begin{matrix} H\cdot \\ + \\ H\cdot \end{matrix} \rightarrow H_2 \rightarrow + H\cdot$

c. $Zn \rightarrow \left[Zn^{\cdot\cdot} + \begin{matrix} -O^- \\ -O^- \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (H\cdot)H\cdot\!-\!HO^- \\ + \\ (H\cdot)H\cdot\!-\!HO^- \end{matrix} \left| \begin{matrix} Na\cdot & OH'^- \\ Na\cdot & OH'^- \end{matrix} \right] \begin{matrix} H\cdot \\ + \\ H\cdot \end{matrix} \rightarrow H_2 \rightarrow + 2H\cdot$

Ist nur wenig Zinkat vorhanden, so sind die anodischen Vorgänge die gleichen, kathodisch wird aber H_2 abgeschieden, wobei sekundär durch Dissociation des $Zn(OH)_2$ zwei $(H\cdot)$-Ionen entstehen.

4. $Zn^{\cdot\cdot} + (2\,\varepsilon^-)^{1)} = Zn$.

5. $2\,H\cdot + (2\,\varepsilon^-) = H_2$.

Diese Vorgänge finden nur in geringem Maasse statt.

Wie man sieht geben nur 3 und 5 Wasserstoff. Dabei kann 3 wie geschehen geschrieben werden, wodurch die anodische Küpenbildung dargestellt wird, oder auch, zur Darstellung der kathodischen Bildung, so:

3d. $Zn \rightarrow \left[Zn^{\cdot\cdot} + \begin{matrix} -O^- \\ -O^- \end{matrix} \middle| \begin{matrix} H\cdot\!-\!OH'\ldots\ldots Na\cdot\!-\!OH' \\ (H\cdot)\!-\!OH'\ldots\ldots (H\cdot) \\ + \\ (H\cdot)\!-\!OH'\ldots\ldots (H\cdot) \\ H\cdot\!-\!OH'\ldots\ldots Na\cdot\!-\!OH' \end{matrix} \right] \begin{matrix} H\cdot \\ H\cdot \\ + \\ H\cdot \\ H\cdot \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H_2 \\ \\ \\ 2\,(H\cdot) \\ \\ \end{matrix}$

Wenn nämlich das sekundär durch Dissociation von $Zn(OH)_2$ entstehende $(H\cdot)$ nicht an der Anode verbraucht wird, muss es kathodisch entladen oder verbraucht werden; an der Anode entstehen $2H_2O$, an der Kathode treten dafür die $2(H\cdot)$ auf, neben den weiteren $2\,H\cdot$, welche den dem $Zn^{\cdot\cdot}$ äquivalenten, nicht zur Abscheidung gelangenden $2\,Na\cdot$ entsprechen.

---

1) $\varepsilon-$ bezeichnet eine negative elektrische Ladung.

Der Fall 5 veranschaulicht die direkte H·-Elektrolyse. Der Fall 3 aber ist anders; hier sind bis zu 4 H· verfügbar, von denen aber nur zwei elektrolytisch als dem anodisch entstandenen Zn··-Ion äquivalent kathodisch abgeschieden werden müssen. Die beiden anderen werden nur insoweit verfügbar, als der Körper $Zn(OH)_2$ oder natürlich auch $Zn(ONa)_2$ dissociiert ist. In 3a ist daher kein, in 3b ein, in 3c sind (2 H·) verfügbar zu Nebenreaktionen. Die Bedingung dazu ist, dass kathodisch kein Zink abgeschieden wird, denn sonst wird, wie 1 und 2 lehren, kein Wasserstoff frei. Es ist das aber nur möglich, wenn bei relativ reichlicher Dissociation von $Zn(OH)_2$ die NaOH-Lösung arm an Zink und reich an Na·-Ionen ist. Fehlt die Gelegenheit zu Nebenreaktionen, so entweicht auch dieser Wasserstoff an der Kathode. Dafür muss dann anodisch ein weiteres Zink Zn·· in Lösung gehen, ohne dass sich H·-Ionen bilden. Dies verdeutlichen folgende Gleichungen.

Nach 3d sind 2 (H·) verfügbar, die durch die Dissociation frei wurden.

Anode. Elektrolyt. Kathode.

6. $Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + \begin{matrix} OH^- \\ OH^- \end{matrix} \rightarrow Zn \begin{matrix} O^- \\ O^- \end{matrix} \left[\begin{matrix} H\cdot & OH^- \\ + & \\ H\cdot & OH^- \end{matrix} \right] + \begin{matrix} (H\cdot) \\ (H\cdot) \end{matrix} \rightarrow H_2 \rightarrow$

Nach 6 verbindet sich das anodisch gebildete Zn·· mit 2 OH′, dann erfolgt Ionisation zu ZnO_2'' und 2 H·, letztere verbinden sich mit OH′ zu Wasser, und kathodisch werden nun die nach 3d verfügbaren überschüssigen 2 (H·) dem Zn·· äquivalent entladen.

In solchen OH′ bezw. Na· reichen Lösungen ist auch der Vorgang

7. $Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + \begin{matrix} OH^- \\ OH^- \end{matrix} \rightarrow Zn \begin{matrix} O^- \\ O^- \end{matrix} \left[\begin{matrix} H\cdot & Na\cdot{=}O \\ + & \\ H\cdot & Na\cdot{=}O \end{matrix} \right] Zn^{\cdot\cdot} \rightarrow Zn$

möglich, bei dem un-ionisiertes NaOH an der Kathode entsteht.

Für die Reduktion des Indigos müssen also weder verdünnte Lösungen Fall 3a, noch ganz konzentrierte Fall 1 günstig sein, weil im ersteren das Zink als Hydroxyd ausfällt, also nicht dissociiert und im letzteren nicht mehr genügend freie Natriumionen da sind, also vorwiegend Zink abgeschieden wird. Ob der Indigo an die Anode oder Kathode gebracht wird (3c und 3d), ist an sich gleichgültig, da ja elektromotorisch die Reaktion nicht an den Ort gebunden ist. An der Anode dürfte aber die Reaktion glatter verlaufen, da man das

Indigotin ja als Anion betrachten muss und hier auch die Störungen durch den gasförmig entweichenden Wasserstoff fortfallen, der den Indigo von der Elektrode geradezu forttreibt. Und diese Voraussagen werden auch bestens bestätigt. Denn Herr Binz erhielt aus $^1/_{10}$ normal NaOH an Zinkelektroden anodisch keine Reduktion, wohl aber aus $^1/_1$ normal NaOH. Der Vorgang steigerte sich bis 6 normal, um dann bis 10 normal etwas abzunehmen. Kathodisch zeigte sich dasselbe! Zinkfreie, d. h. also an $Zn(OH)_2$ verdünnte Lösungen reduzierten sehr wenig, zinkhaltige aber gut. An Quecksilberkathoden gelangen die Versuche um so besser, je weniger H_2 abgeschieden, je mehr Natriumamalgam gebildet wurde; dieses entstand nur bei hoher Konzentration und Reinheit der Lauge, wodurch an der reinen Hg-Fläche die Abscheidung von H_2 sehr stark erschwert, also die Nebenreaktion begünstigt werden musste.

Ist eine solche nicht möglich, so ersieht man aus den Gleichungen, dass sich anfangs viel H_2 abscheiden muss, wenn man Zinkelektroden in Natronlauge elektrolysiert; mit der Zeit reichert sich die Lösung infolge des Anodenvorganges mit Zink an und die Wasserstoffentwicklung muss abnehmen, um sich dann allmählich einem konstanten Betrage zu nähern, der von der Löslichkeit des $Zn(ONa)_2$ abhängt.

Elektrolysiert man schwach sauere Lösungen z. B. Zinksulfat, so wird man hier die Ionen $Zn^{\cdot\cdot}$, $H^{\cdot}$, SO_4'', OH', ZnO_2'', ZnO_2H' anzunehmen haben, OH', ZnO_2H' und ZnO_2'' in geringem Betrage alle verbunden durch Gleichgewichtsgleichungen. Wächst der Betrag von $Zn^{\cdot\cdot}$, so geht der von $H^{\cdot}$ natürlich gleichzeitig zurück und es wird der Punkt kommen, wo die Löslichkeit von $Zn(OH)_2$ erreicht ist, da ja bei der Zurückdrängung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration offenbar H_2O und $Zn(OH)_2$ entstehen muss; auch die Bildung eines $Zn \cdot ZnO_2$ ist denkbar. Sowie nun die Lösung so weit an $H^{\cdot}$-Ionen abgenommen hat, dass alle $H^{\cdot}$ gebunden sind, müssen notwendigerweise OH'-Ionen aufzutreten beginnen, die nun ihrerseits mit den $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen reagieren $Zn^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Zn(OH)_2$. Deshalb liegt wohl auch die Bedingung für das Auftreten des Zinkschwammes in den ZnO_2''-Ionen! Sowie die genügende Zahl $H^{\cdot}$ nicht mehr da ist, beginnt die Ausscheidung von $Zn(OH)_2$ und somit die Schwammbildung. Und andererseits wird sie in alkalischer Lösung beginnen, wenn die Konzentration der OH'-Ionen und damit auch die Dissoziation der ZnO_2''-Ionen zurückgedrängt wird, z. B. durch Auftreten von $H^{\cdot}$; die Löslichkeit von $Zn(OH)_2$ in NaOH ist ja überhaupt nur gering, ca. 5% in 20%-Lauge. Wenn

recht gute Platinniederschläge in kürzeren und längeren Versuchen erhielt. Mit Baryt liess sich vorsichtig Schwefelsäure entfernen. Um grössere Versuche zu machen, wurde nach mehreren Wochen, während deren das Bad mit anderen auf Platin verarbeitet worden war, ein neues Präparat hergestellt. Nun ergab aber das mit konz. HNO_3 abgedampfte Platinsulfid eine bernsteingelbe Krystallisation in langen Prismen. Dieselbe ging leider durch fremde Ungeschicklichkeit infolge Zertrümmerung des Exsiccators verloren. Bei den weiteren Versuchen wurden nun tiefgefärbte, fast schwarze Produkte erhalten, die nicht krystallisierten, sondern zu Syrupen verdickten und schliesslich zu porösen Massen eintrockneten. Beim Abrauchen von Platinchlorid mit konz. Schwefelsäure entstanden ebenfalls mehrfache Produkte, so dass die Angelegenheit aus Zeitmangel zurückgestellt werden musste. Die granatähnlichen Krystalle konnten auf keine Weise mehr erhalten werden und die anderen Produkte gaben mit Ammonsalzen Niederschläge. Mit Goldchlorid erhält man Lösungen, die je nach Herkunft der Lactatpräparate in mehr oder weniger Zeit einen Teil des Goldes absetzen; ein anderer bleibt gelöst. Bei den übrigen Metallen aber liegen keine solchen Schwierigkeiten vor; man hat vielmehr, wie auch Herr Stockmeier betont, in den Lactaten eine vorzügliche Basis für Bäder zur Erzeugung von Legierungen, namentlich mit Antimon, das bisher meist aus der Natriumsulfidverbindung erhalten wird, also für solche Zwecke versagt.

Die Litteratur über die Lactate ist nicht vollständig. Besonders die interessanten sauren Salze vom Typus

$$Me^{II}(C_3H_5O_3)_2 \cdot 2\,C_3H_6O_3 \cdot x\,H_2O$$

sind sehr wenig studiert. Dieselben vermögen Metalloxyde zu lösen und bilden damit krystallinische Produkte verschiedener Art. Ferner entstehen zuweilen verschiedene Körper, je nachdem man eine Metallsalzlösung in die eines Alkalilactats giesst oder umgekehrt. Im ersteren Falle erhält man z. B. ein unlösliches Zinnsalz, im zweiten eine Lösung eines Zinnsalzes. Einige Lactate, besonders die der Alkalien krystallisieren sehr schwer und trocknen daher mit Vorliebe gummiartig ein. Verwendet man aber Glasschalen, die bis auf einen das Überkriechen hindernden Rand mit dem Sandstrahlgebläse mattiert sind, so wird die Krystallisation erleichtert. Bleilactat krystallisiert darin sogleich. Derartige Schalen dürften noch in anderen Fällen von Nutzen sein. Mehrere Lactate, besonders die Barytsalze sprengen steilrandige Gefässe bei ungestörter Krystallisation; für diese sind halbkugelige Schalen

tauglich. Manche Salze entstehen nur in mässiger Menge als Nebenprodukt. So erhielt ich beim Umkrystallisieren mehrerer Kilo Kupferlactat in je fünf Liter Lösung drei verschiedene Salze, von einem ca. 3 %, vom anderen nur wenige Gramm. Dieselben entgehen der Beobachtung, hat man nur geringe Substanzmengen. Auch mit Borsäure entstehen krystallisierte Körper. Basische Salze bilden besonders Kupfer, Zinn und Blei. Inwieweit dabei die Oxygruppe beteiligt ist, müssen genauere Untersuchungen lehren; daher verzichte ich auch vorerst auf die Mitteilung von Analysenzahlen.

Für die Elektrolyse ist wichtig, dass Milchsäure keine „schmierenden“ [1]) Produkte liefert, sondern in Aldehyd und Kohlensäure zerfällt. Die Zersetzung ist aber eine auffallend geringe, wie denn Milchsäure überhaupt ein recht beständiges [2]) Gebilde ist. Auch in der Hitze ist sie bei der Elektrolyse weit beständiger als z. B. Oxal- oder Glykolsäure.

Bei der Elektrolyse der einzelnen Metalle für galvanostegische Zwecke, wobei alle Bäder durch doppelten Umsatz erhalten und mit Leitungssalzen versetzt wurden, ergab sich folgendes:

1. Platin. Verwendbar sind Platosalzlösungen; Platisalze werden allmählich reduziert. Der anodischen Oxydation der Platosalze wirkt die Gegenwart der depolarisierenden Milchsäure entgegen. Die Abscheidung von Platin erfolgt schon in der Kälte, wie bei einem Nickelbad, Erwärmung auf 40—45° ist aber förderlich. In der Kälte zeigen beide Elektroden Gasentwicklung, bei 40° merkwürdigerweise keine mehr, auch nicht die Kathode.

2. Silber. Durch Umsatz von Silbernitrat mit Ammonlactat erhält man ein Silberlactat, das mit 2 Mol. Ammoniak eine komplexe Verbindung eingeht. Von Wichtigkeit ist die Reinheit der Milchsäure. Manchmal arbeitet das Bad anfangs schlecht; Kupfer im Bade stört nicht. Man kann auffallend hohe Stromdichten bis zu 1 Amp. bei leichten Versilberungen anwenden. Galvanoplastik verlangt für Dauerarbeiten dagegen niedrige Dichten von 0,2—0,3 Amp. Das Silber ist von gröberer Struktur, als das aus cyankalischen Bädern, lässt sich aber mit Stahl und Blutstein vollkommen behandeln. Es wird nicht gelb und läuft nicht leichter an als massives Silber.

3. Kupfer. Analog dem vorigen ist das Kupferbad; das Metall haftet in dünner Schicht äusserst fest. In dickerer Schicht reisst

1) Vgl. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. IV (1897), 163—165.
2) Vgl. Glaser, Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 374.

es wie Nickel. Aus gemischten Zink-Kupferbädern erhält man Legierungen.

4. Zinn. Zinnchlorürlösungen geben mit Natriumlactat und Soda versetzt einen klaren Elektrolyten, aus dem Zinn feinkrystallinisch erscheint; man kann 0,4 Amp. Stromdichte für leichte Arbeiten verwenden; dickere Schichten brauchen geringeren Strom.

5. Antimon. Milchsäure verhindert in äquivalenten Mengen die Fällung der Antimonsalze ebenso, wie Weinsäure. Frisch gefälltes Algarothpulver oder Antimonylhydroxyd löst sich in Alkalilactaten. Die mit Soda alkalisch gemachte Lösung liefert ein schönes, helles, glänzendes Antimon, das auf rauhen Flächen auch in dicker Schicht gut, auf polierten schlecht haftet. Die Anoden lösen sich schlecht.

6. Blei. Bleilactat oder -nitrat mit Alkalilactat und -nitrat versetzt, ergiebt ein brauchbares Bad. Superoxyd entsteht nicht. Das Blei erscheint kathodisch dicht, neigt aber bei grösserer Stromdichte zu Krystallisationen. Die Anoden lösen sich. Gemischte Zinn-, Antimon- und Bleibäder geben kathodische Abscheidungen, in denen die Komponenten nachweisbar sind.

7. Nickel. Das Nickelbad entsteht durch Umsatz von Nickelsulfat mit Ammoniumlactat und Zugabe von Ammonlactat, -sulfat und Ammoniak bis zur Komplexbildung, bezw. zur Erzielung der gewünschten Leitfähigkeit. Das Nickel erscheint leicht und haftet besonders auf Eisen äusserst fest. In dickerer Schicht reisst es. Die Anoden lösen sich. Ausbeute rund 90 %. Erwärmung bis auf 40 bis 60° ist günstig.

8. Kobalt verhält sich wie Nickel; ein anodisches Oxyd wurde nicht beobachtet.[1])

9. Eisen kann man aus analogen Bädern je nach der Zusammensetzung spröde und dunkel, oder duktil und hell erhalten. Man arbeitet mit $1^1/_2$ Volt bei 0,3—0,35 Amp. mit 70—80 % Ausbeute für Ferrosalz gerechnet. Die Milchsäure wirkt an sich der Oxydation entgegen. Diese würde aber nur der Ausbeute, nicht dem Bade schaden, da Ferrilactat leicht löslich ist und fast nicht zum Krystallisieren gebracht werden kann. Nähere Details können noch nicht gegeben werden, da die Untersuchungen sehr schwierig sind.

10. Zink kann man natürlich auch erhalten, doch hat dies keinen praktischen Wert, trotzdem es auf Eisen sehr gut haftet.

---

1) Waller, Zeitschr. f. Elektroch. IV (1897), 243.

Eine Besonderheit der jonenarmen reinen Metallactatlösungen ohne Zusatz von Leitungssalzen ist die, dass daraus die Metalle ganz dunkel mit schöner Farbe in braun bis schwarz erscheinen, der angegebenen Alkalisulfat u. s. w. enthaltenden alkalischen Platin-, Kupfer-, Messing-, Antimon-, Nickel-, Kobalt- und Eisenbäder dagegen, die Metalle glänzend, nicht wie sonst matt auszuscheiden. Besonders zur Vernickelung von Massenartikeln hat dies Wert. Das Metall erscheint nicht nur in den ersten Minuten der Abscheidung, sondern noch nach zweistündiger Elektrolyse glänzend. Diese Zeit bildet die Grenze, über die hinaus die Schichten reissen. Verwendet man die gleichen Lösungen sauer, so erscheinen die Metalle matt. Es ist das eine für die Theorie wichtige Beobachtung.

Praktische Bedeutung besitzt vorerst das Platin-, Nickel-, Kobalt- und Eisenbad. Die ersteren drei namentlich für Galvanostegie, das letztere auch für Galvanoplastik. Doch bedürfen die Platin- und Eisenbäder noch eingehenderer Studien. Das Silberbad würde bei der Notwendigkeit schneller galvanostegischer Arbeit Bedeutung erlangen können. Doch muss die Natur der Verunreinigungen in der Milchsäure noch näher studiert werden.

Einrichtung für galvanostegische Arbeiten.

In der Hoffnung, durch meine Darlegungen das Interesse für das vorliegende Gebiet geweckt zu haben, füge ich einige Erfahrungen über die Einrichtung eines entsprechenden Versuchslaboratoriums an, da nur durch ausgiebige eigene praktische Arbeit ein genügender Einblick in die Verhältnisse gewonnen werden kann.

In dem hellen, vorteilhaft mit Oberlicht versehenen Arbeitsraum muss für die Beizungen ein Abzug, für die Spülungen ein grosser Spültisch mit Wasserleitung, für mechanische Arbeiten ein kräftiger grösserer Tisch vorgesehen sein.

Zur Vorbereitung wie Nachbehandlung ist eine Schleifmaschine notwendig, da ohne diese die Haltbarkeit einer fertigen Plattierung nicht genügend beurteilt werden kann. Es ist sehr instruktiv, wenn an einem scheinbar wunderschön geratenen Stück auf der Polierscheibe plötzlich ganze Fetzen abfliegen an Stellen, wo Fingerabdrücke oder schlechte Beizung ein Haften verhinderten. Es genügen dazu die kleineren Maschinen mit Fussbetrieb, die rechts und links eine Spindel tragen zur Befestigung der Scheiben. Ausserdem sind eine Anzahl „Kratzbürsten“ aus Drähten, einige Polierstähle, ein Blutstein u. dgl. nötig. (Vgl. die Kataloge der Spezialhandlungen.)

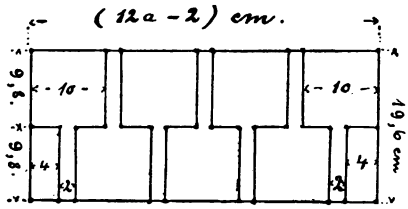


Fig. 1.
a = Anzahl der Platten auf der Seite, wo nur ganze Blätter entstehen.

Die Kathoden schneidet man aus Blechen von sog. dekapiertem Eisen, Kupfer und Messing; eine einseitig polierte Sorte des letzteren ist empfehlenswert, da man daran gleichzeitig sehen kann, wie der Niederschlag sich auf glatten und rauhen Flächen verhält.

Die Stücke schneidet man in der Grösse von $10 \times 9{,}8$ cm, indem man an einer Kante einen Lappen von 2 cm Breite und 10 cm Höhe belässt nach der beistehenden Skizze (Fig. 1).

Taucht man die Platte und noch diesen Streifen 1 cm tief ein, so sind genau 2×100 qcm Fläche im Elektrolyten. Man nimmt auf ein solches Kathodenblech zwei Anoden, zwischen die es im Abstand von je 10 cm aufgehängt wird. Es ist dann beiderseits je ein Liter Elektrolyt zwischen den Elektroden und die Hälfte der abgelesenen Stromstärke ist die stets auf 100 qcm = 1 qdm bezogene Stromdichte. Die Leitfähigkeit, bez. den Widerstand bezieht man dementsprechend auf den cbdm = $(10\text{ cm})^3$.

Die Anoden lässt man sich in gleichen Dimensionen aus entsprechenden $^1/_2$ bis 1 cm dicken Blechen herstellen oder entsprechend giessen.

Als Elektrodenhalter empfiehlt sich das Klobukowsche Universalgestell[1]) oder ein ähnliches. Man befestigt auf dem Arbeitstisch zwei Stative S in 40—50 cm Entfernung, zwischen die die Wannen W gestellt werden (Fig. 2). Ein Ebonitstab E—E passender Grösse ist über der Wanne an den Stativen festgeklemmt und trägt die Elektrodenhalter h, in welche die Elektroden, A und k, gespannt sind. Oben haben die Halter Klemmen l, in welche die Poldrähte der Stromquelle, der Messinstrumente u.s.w. eingeklemmt werden. Durch Heben des Stabes kann man die sämtlichen Elektrodenhalter auf einmal mit allem daran aus dem Bade nehmen und an den Stativen hochstellen. Ebenso kann jede einzelne Platte an ihrem Halter gehoben werden. Ersetzt man die feste Verbindung am einen Ende des Stabes durch eine Befestigung an einem Excenter, so wird der elastische Stab auf- und abgehoben und eine ebenso wirksame wie einfache Bewegung von Elektroden und Bad erreicht. Den Elektrolyten füllt man in Glas-

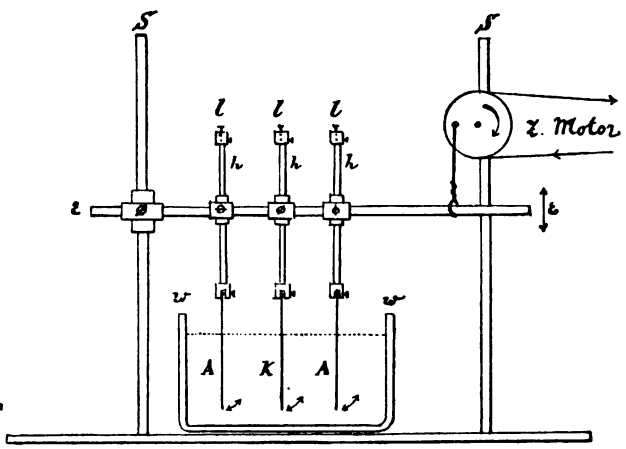


Fig. 2.

1) v. Miller und Kiliani, Lehrbuch der analyt. Chemie, II. Aufl., 12, Ackermann, München 1891.

wannen von ca. $12 \times 15 \times 20$ cm, in die $2^1/_2 - 3$ Liter hineingehen oder für längere Versuche von $15 \times 20 \times 30$ cm, die 5—7 Liter fassen. Will man die Bäder erwärmen, so setzt man sie auf Holzleisten ins Wasser in eine emaillierte viereckige Bratpfanne passender Grösse auf zwei Ostwaldsche o. a. Öfchen; dies reicht für Temperaturen bis 50° völlig aus bei einer Konstanz von $\pm 1 - 2$° C.

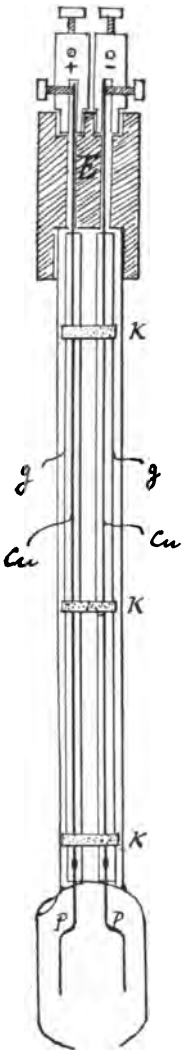


Fig. 3.

Die Beizen hält man zweckmässig in kleinen numerierten Glaswannen $13 \times 6 \times 13$ cm vorrätig, in welche die Platten gerade hineinpassen; ausser Gebrauch sind sie mit aufgeschliffenen gleich numerierten Glasplatten verschlossen. Heisse Laugen u. s. w. verwendet man in entsprechenden Porzellanbechern.

Nächst der Beizung ist die Entfettung die Hauptsache, die mit Wienerkalk, d. i. feingemahlenem, gebranntem Dolomit, bewirkt wird. Das Präparat muss vor Kohlensäure geschützt, also in einer gut mit paraffiniertem Kork verschlossenen Flasche gehalten werden. Man verwendet nur immer so viel, als man in den nächsten Stunden braucht. Dies Quantum wird in einer Porzellanschale mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt und mit diesem nun vor allem die Hände und Finger mittels einer kleinen Borstenbürste ganz energisch behandelt, da schon das Anfassen der Ware mit nicht entfetteter Hand eine galvanische Plattierung missglücken lässt. Ausserdem werden alle Wannen, Anoden, Vorratsflaschen u. s. w. vor dem Gebrauch damit behandelt. Danach wird mit viel Wasser sorgfältig nachgewaschen. Ebenso verfährt man mit den Kathoden vor dem Einhängen ins Bad. Ein schlecht haftender Niederschlag ist meistens Folge mangelhafter Vorbereitung in dieser Hinsicht. Man muss auch auf das destillierte Wasser achten. Sind an der Destillierblase gefettete Dichtungen, so enthält es Fettspuren, die sich hier eventuell bemerkbar machen. Dasselbe gilt für die Hähne an der Wasserleitung.

Zur Elektrolyse bedarf man einer Stromquelle von 4—6 Volt, also einiger Akkumulatoren aber grösserer Nummer mit reichlicher Kapacität, da man mit $1 - 1^1/_2$ Amp. Stromstärke ($2 \times 0{,}5 - 0{,}6$ Amp.

Stromdichte), also bei Dauerversuchen, die Tag und Nacht durchgehen, mit 24—36 Amperstunden pro Tag für jedes Bad rechnen muss.

Die Messinstrumente müssen zu wissenschaftlichen Arbeiten genügend empfindlich sein. Sehr empfehlenswert sind neben den Präzisionsinstrumenten diejenigen mit beweglicher Spule in Schaltbrettform,[1]) deren Skala von 0 bis 1 reicht und deren Empfindlichkeit durch Vorschaltwiderstände so abgestuft wird, dass man von 0—1, 0—5, 0—10 Amp. oder Volt d. h. also $^1/_{100}$—$^1/_{10}$ direkt ablesen kann. Durch geeignete Schaltungen kann man mit je einem solchen Volt- und Ampermeter mehrere Bäder kontrollieren.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit verwende ich seit Novbr. 1899 eine etwas abgeänderte Tauchelektrode[2]) nach Kohlrausch (Fig. 3).

Bei dieser sind die eingeschmolzenen Platindrähte *P* an Kupferdrähte *Cu* gelöthet, die innerhalb eines 1—$1^1/_2$ cm weiten Glasrohres durch in Korkscheibchen *k* geführte dünne Glasröhren *g* isoliert sind. Oben bildet eine Ebonit-Fassung *E* den Abschluss, auf welcher 2 Klemmschrauben + — vorgesehen sind, in die von unten die Kupferdrähte eingeführt und verschraubt werden, während man oben die Stromleitungen einklemmt. Die Vorrichtung[3]) ist weit weniger zerbrechlich als die Doppelkapillaren.

Derart ausgestattet kann man alle Arbeiten ausführen, über welche ja die genannten Handbücher bis ins Detail orientieren.

---

1) Solche fertigt z. B. Edelmann in München.

2) Angefertigt von Mechaniker Meyerling, Charlottenburg.

3) Inzwischen hat Herr Abegg eine ähnliche Abänderung beschrieben. Phys. Zeitschr. 1 (1900) 195; Zeitschr. f. Elektroch. VI (1900), 586 u. 610 R.

Theoretischer Teil.

Überblickt man die bisher geschilderten Verhältnisse und die vorhandenen Arbeiten, so kann man das Problem, welches zu lösen ist, in die Frage kleiden: Was muss man thun, um elektrolytisch dauernd ein bestimmtes Metall in metallischem, dichtem Zustand aus seiner Lösung zu erhalten? Die Frage scheint eine rein technische zu sein; dies ist aber durchaus nicht der Fall! Die Technik hat sich nicht bei der Stellung der Frage aufgehalten, sondern dieselbe längst praktisch gelöst. Erst hinterher ist es der Forscher, welcher die Gründe sucht, denen die praktische Lösung des Problems ihren Erfolg verdankt, und seine Spekulationen knüpfen daher auch an das an, was der Praktiker empirisch fand, ohne lange nach dem Warum? zu fragen. Letzteren interessiert einzig der Erfolg. Erst die Wissenschaft hat das Bedürfnis nach den Gesetzen zu forschen, welche hier unerkannt walten.

Will man die Antwort auf die eben gestellte Frage suchen, so bedarf das Problem einer Zergliederung. Denn es handelt sich ja um eine ganze Reihe von Einflüssen, die, vielfach untereinander verkettet und voneinander abhängig, hier zusammenwirken.

Die erste Teilung ergiebt sich ohne weiteres, denn für den Erfolg ist massgebend: 1. der Zustand des Elektrolyten, und 2. der Vorgang an den Elektroden; bei letzterem ist die Trennung des anodischen vom kathodischen Vorgang wieder von selbst gegeben.

Über den Zustand des Elektrolyten kann man sich mittels der vorhandenen physikalisch-chemischen und analytischen Methoden genügend orientieren. Bei den besprochenen Metallen sind zahlreiche Arbeiten angegeben, welche hierbei vorbildlich sind. Es ist nur eine Frage der Zeit, bezw. der Anzahl von Forschern, die sich diesen Untersuchungen widmen wollen, das notwendige ausgedehnte und beträchtliche Thatsachen- und Zahlenmaterial zu beschaffen.

Schwieriger ist die Behandlung des zweiten Teiles, der Vorgänge an den Elektroden; denn hier sind die Meinungen noch keineswegs geklärt, ja viele Erscheinungen entziehen sich noch überhaupt jeder Deutung. Es braucht nur an die Arbeiten der Herren Hittorf und Ostwald über das Verhalten von Chrom, an die Arbeiten Schönbeins über die Passivität der Metalle erinnert zu werden! Die Arbeiten zur Beantwortung der oben gestellten Fragen finden daher zum Teil auf neuem wissenschaftlichem Gebiete statt und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die genaue messende Festlegung bekannter Vorgänge eine gute Vorarbeit ist, jenen geheimnisvollen Dingen näher zu kommen. Auch hier ist es nützlich, die früheren Bestrebungen kennen zu lernen, welche gleiche Ziele verfolgten, und an diese anzuknüpfen. Man findet eine sehr eingehende und umfangreiche Darlegung der vorhandenen Arbeiten bis zu den ältesten hinauf in dem schon mehrfach genannten zweiten Bande des Werkes von Herrn G. Wiedemann: Die Lehre von der Elektrizität. Auch das Werk des Herrn Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre bietet eine Fülle von Material. Für den hier vorliegenden praktischen Zweck, eine Methode zu finden, um aus an sich bekannten Vorgängen durch geeignete Messungen ein Zahlenmaterial zu gewinnen, ist aber eine gewisse Beschränkung geboten. Es handelt sich hier nicht um theoretische Spekulationen, wie die Vorgänge an den Elektroden unter grösseren Gesichtspunkten gedeutet werden mögen, sondern die Frage beschränkt sich vorerst darauf: was geht in Metallsalzlösungen an den Elektroden vor?, was misst man von diesen Vorgängen? und was für Schlüsse kann man daher umgekehrt — und das ist gerade das Wichtigste — aus geeigneten Messungen auf die zu Grunde liegenden Vorgänge ziehen? Dabei ist natürlich vorauszusehen, dass das so gewonnene Material später zu allgemeineren Schlussfolgerungen führen wird. Hauptsächlich die Frage nach einer geeigneten Messmethode also ist hier zu erörtern.

Solcher Methoden liegen nun mehrere vor. Die älteren derselben gingen darauf aus, den Wert der Polarisation zu bestimmen. Leitet man nämlich einen elektrischen Strom durch einen Elektrolyten, und unterbricht ihn plötzlich, so zeigt das in den Stromkreis geschaltete Galvanometer einen dem unterbrochenen Strom entgegengesetzten an, der von seinem Anfangswert schnell auf einen geringen Betrag abfällt. Die Ursache der Erscheinung bilden die an den Elektroden angehäuften Produkte der Elektrolyse, die entgegengesetzte elektromotorische Wirksamkeit haben, als der Strom, der sie erzeugte.

Diese Methoden, welche von Fechner, Poggendorf, Lenz, Beetz, G. Wiedemann u. s. w. stammen, können in den genannten Büchern nachgelesen werden. Sie zeigen alle die angeführte Erscheinung genau an, geben aber keinerlei Einblick in die einzelnen derselben zu Grunde liegenden chemischen Vorgänge. Besonders bemerkt werden mag die Methode von Fuchs,[1]) welche durch einen Nebenschluss die Polarisation elektrometrisch zu messen gestattet, ohne den Hauptstrom zu unterbrechen; auf dieselbe wird später zurückzukommen sein. Die Methode ist deshalb so wichtig, weil sie gestattet, die Polarisation der einzelnen Elektrode gegen eine in dem Nebenschluss liegende dritte Elektrode zu messen; ist diese nun unpolarisierbar gemacht, d. h. behält sie stets denselben Wert, so geben die Messungen die Änderungen der im Hauptstromkreis liegenden Elektrode; man bekommt also die Werte von Anode und Kathode gesondert. So wichtig das ist, giebt aber auch dieses Mittel an sich noch keinen Einblick in den chemischen Vorgang.

Dieser Frage kommen erst die Arbeiten der neueren Zeit näher, welche nicht mehr das Problem der Polarisation und den Verlauf des Polarisationsstromes bei wachsender Stromstärke studieren, sondern die Ausbildung der Polarisation bei der Stromstärke $= 0$.

Sendet man nämlich einen Strom geringer Spannung durch einen Elektrolyten, so findet, ausser bei Metall-Voltametern, im allgemeinen keine dauernde sichtbare Elektrolyse statt. Man bemerkt vielmehr einen Stromstoss, die Stromstärke sinkt schnell und erreicht mehr oder weniger den Betrag Null. Hier hat also, wie der anfängliche Stromstoss beweist, eine Zersetzung stattgefunden. Aber die Produkte derselben erzeugen eine Polarisation von solcher elektromotorischer Kraft, dass der einwirkende elektrische Strom gerade kompensiert wird; es kann daher auch keine weitere Elektrolyse stattfinden. Die Produkte der Elektrolyse bleiben allerdings nicht ruhig an den Elektroden! Durch Diffusion u. a. Ursachen entfernen sie sich zum Teil und werden sogleich ersetzt. Dieser Vorgang gestattet das Bestehen eines ganz geringen Stromes, den empfindliche Galvanometer auch anzeigen.

Steigert man einen derartig wirkenden Strom von geringer elektromotorischer Kraft allmählich, so steigt auch der Betrag der Polarisation, bis man zu Werten gelangt, bei denen die elektromotorische Kraft des zersetzenden Stromes gerade genügt, diejenige

1) Poggendorf, Ann. 156 (1875), 158; G. Wiedemann, l. c. S. 671.

der Polarisation zu überwinden. Von da an hat man einen dauernden Strom und eine dauernde sichtbare Elektrolyse. Die Messungen dieses „Minimums der Polarisation", wie es Herr Ostwald nennt, weil der zur Ueberwindung derselben nötige Betrag der elektromotorischen Kraft das Minimum bezeichnet, bei dem noch eine Elektrolyse vor sich geht, haben nun bemerkenswerte Resultate ergeben. Denn da man die Veränderungen, welche der Elektrolyt dabei erfährt, feststellen kann, erreicht man einen Einblick in die an den Elektroden sich abspielenden Vorgänge.

Diese sind bedingt durch die Art und Weise, wie ein elektrischer Strom durch einen Elektrolyten hindurchtritt. In demselben erfolgt die Leitung des Stromes nämlich so, dass ponderabele Stoffteilchen, welche als elektrisch geladen betrachtet werden, die sogenannten Ionen, ihre Ladung an den Elektroden abgeben; dabei werden die entladenen Teilchen fortdauernd durch neue geladene ersetzt, welche aus der Lösung an die Elektroden gelangen. So erscheint der Ausgleich einer Potentialdifferenz durch einen Elektrolyten hindurch geknüpft an die Bewegung realer Stoffteilchen innerhalb der Lösung zu den Elektroden hin; dabei bewegen sich die positiv geladenen zur Kathode und heissen daher Kationen, die negativ geladenen zur Anode und heissen somit Anionen. Dieser Ionenzustand unterscheidet sich durchaus von dem gewöhnlichen Zustand der Stoffe, den man als molekularen bezeichnet; der Unterschied ist dadurch gekennzeichnet, dass durch Aufnahme der entsprechenden Ladung aus dem molekularen Zustand Ionen entstehen, durch Abgabe der Ladung aber die Ionen umgekehrt wieder in den molekularen gewöhnlichen Zustand der Stoffe zurückkehren, vielleicht unter Durchlaufung von Zwischenstufen (vgl. S. 94, Anm. 2).

Die Menge des Stoffes, welche dabei in Betracht kommt, ist eine ganz genau bestimmte; das Faradaysche Gesetz sagt über die Bedingungen des Vorganges aus, dass durch ein und denselben Strom aus verschiedenen Lösungen äquivalente Mengen der Stoffe, im vorliegenden Falle also der Metalle, zur Ausscheidung, das heisst zur Entladung an den Elektroden gelangen. Der Versuch scheint nun dies nicht zu bestätigen. Denn, wenn man ein und dieselbe Menge Elektrizität z. B. 1 Amperstunde durch verschiedene Metallsalzlösungen leitet, so erhält man nur in den wenigsten Fällen die danach theoretisch zu erwartende Menge Metall, deren Berechnung äquivalent der Angabe eines Silber- oder Kupfervoltameters ja leicht ist.

Diese Erscheinung ist ganz allgemein, ja nicht einmal die Ergebnisse von Kupfer- und Silbervoltametern stimmen völlig überein. Trotzdem ist das Faradaysche Gesetz streng richtig. Nur verlaufen an den Elektroden eine ganze Reihe von Vorgängen nebeneinander, unter denen die Metallausscheidung mehr oder weniger überwiegt; bei ganz besonders sorgfältigen Versuchsbedingungen kann beim Silbervoltameter die Metallausscheidung ganz, beim Kupfervoltameter fast ganz ausschliesslich allein erfolgen. In allen anderen Fällen aber verlaufen daneben andere Prozesse, die nicht ohne weiteres sichtbar werden. Die Summe aller dieser Veränderungen aber entspricht dem Faradayschen Gesetz ganz streng.

Diese Nebenreaktionen treten bald an der Kathode ein, bald an der Anode; dabei spielt das Elektrodenmetall unter Umständen eine erhebliche Rolle.[1])

An der Kathode wird in manchen Fällen Wasserstoff neben oder gar in dem Metall abgeschieden,[2]) es werden höhere Oxydationsstufen in niederere verwandelt[3]) oder Anionen negativ höher „geladen". An der Anode finden Oxydationsvorgänge statt, es entweicht Sauerstoff, niedere Stufen gehen in höhere über, indem Kationen positiv höher geladen werden; es kann aber auch ein Metall, das im Elektrolyten in der höheren Stufe vorliegt, anodisch in der niedereren Stufe als Ion in Lösung gehen, sich im Elektrolyten höher laden — (Luftsauerstoff) — und an der Kathode nun aus diesem Zustand abgeschieden werden.

In irgend einem konkreten Falle wird man daher zuerst untersuchen müssen, ob die Nebenreaktion an der Anode oder Kathode stattfindet. Anscheinend geschieht es meistens an beiden, aber an der Anode in überwiegendem Maasse.

---

1) Ostwald, Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 514; Löb, ibdm. 538; V, 458; Müller, ibdm. V, 472f; Strecker, ibdm. 132 R.; Regelsberger, ibdm. VI (1899), 308; Elbs, ibdm. 388; Foerster, ibdm. IV (1898), 386; Haber, ibdm. 508; Kauffmann, ibdm. 461; Tommasi, Jahrb. d. Elektroch. IV (1898), 90 R.; Haber, Zeitschr. f. anorgan. Ch. 18 (1898), 40; Hittorf, Zeitschr. f. phys. Ch. 10 (1892), 601; Tafel, ibdm. 34 (1900), 187—228; Votoček und Zenišek Zeitschr. f. Elektroch. V (1899), 485 f; Nernst und Dolezalek, ibdm. VI (1900), 549 f; vergl. auch Bredig und Müller v. Berneck, Zeitschr. f. phys. Ch. 31 (1889), 258—353.

2) Thoma, Zeitschr. f. phys. Ch. 3 (1889), 69—102; Neumann u. Streintz, Zeitschr. f. phys. Ch. 9 (1892), 762 R.

3) Interessante Anwendung zur Erzielung krystallinischer Produkte: Schuckert & Co., D.R.P. 88273, 1894 und 88415, 1896. Jahrb. d. Elektroch. III (1897), 247; BB. 29 (1896), (4) 808 R.

Um derartiges festzustellen, genügen nicht die gewöhnlichen Versuche, bei denen solche Abweichungen einfach in die Versuchsfehler fallen. Oft kann sogar nur eine tage- oder gar wochenlang fortgesetzte, mit allen Vorsichtsmassregeln geschützte Elektrolyse dabei die Entscheidung bringen, wie es die schon genannten Arbeiten über das Silber- und Kupfervoltameter bezeugen. Diese liefern zugleich den Beweis, wie verwickelt in der That anscheinend so einfache Sachen sind, wie die Elektrolyse von Kupfersulfat oder Silbernitrat. Wer hätte im letzteren Falle das Auftreten einer unbekannten Säure an der Anode vermuten sollen, wo sich doch Silber so leicht in Salpetersäure löst? Daraus ergiebt sich aber zugleich, wie schwierig erst die Behandlung solcher Elektrolysen ist, bei denen die Verhältnisse von vorneherein als verwickelt erscheinen, und wie vorsichtig man bei der Beurteilung sein muss!

Eine der Hauptschwierigkeiten dabei ist die, definierte Versuchsbedingungen zu schaffen. Um das zu erkennen, mögen die Vorgänge bei irgend einer einfachen Elektrolyse einer wässrigen Lösung betrachtet werden.

Sendet man mittels Elektroden einen Strom durch irgend einen Elektrolyten, so findet die schon besprochene Ionenwanderung zu den Elektroden statt, unter Ausgleich der elektrischen Ladungen. Wie die „Aufnahme“ oder „Abgabe“ der Ladungen an die Elektroden vor sich geht, weiss man nicht; sie kann aber jedenfalls nur an der Oberfläche des Elektrolyten und der Elektrode erfolgen, d. h. also in der Grenzschicht Elektrode-Lösung. Ist das Ion dort „entladen“, so ist der „molekulare Zustand“, in den es übergeht, bei Metallen eben der metallische Zustand, bei Gasen der gasförmige; Flüssigkeiten kommen nicht in Betracht. In anderen Fällen ist dieser molekulare Zustand nicht möglich, z. B. bei der Entladung des $Na^{\cdot}$, des SO_4'', des S_2O_3'' u. s. w. Ions. Es findet dabei weder Übergang in einen festen noch gasförmigen Zustand statt, das entladene Ion diffundiert vielmehr aus der Grenzschicht in den Elektrolyten zurück und ist nun chemisch wirksam. So bildet z. B. das entladene $Na^{\cdot}$ sogleich $NaOH$, während Wasserstoff entweicht, ferner

$S_2O_3'' + 4H^{\cdot} = 2H^{\cdot} + H_2S + SO_3''$; das SO_4'' giebt $2SO_4'' - 2(\varepsilon^-)$ $= S_2O_8''$ od. reagiert $2SO_4'' + 2H_2O = 2SO_4'' + 4H^{\cdot} + O_2$ u. s. w.

Alle derartigen Reaktionen bringen also wesentliche Veränderungen in der Umgebung der Elektroden hervor. Ausserdem aber beteiligen sich alle vorhandenen Kationen und Anionen an der Strom-

leitung,[1]) auch wenn sie gar nicht entladen werden. So entstehen Konzentrationsänderungen, indem sich diese Ionen in der Umgebung ihrer zugehörigen Elektrode anhäufen.

Man hat daher sorgfältig zu unterscheiden zwischen 1. dem Vorgang in der Grenzschicht Elektrolyt-Elektrode, 2. den durch die entladenen Ionen bewirkten chemischen Vorgängen ausserhalb der Grenzschicht,[2]) und 3. der blossen Konzentrationsänderung durch Anhäufung von Ionen, die unter den Versuchsbedingungen nicht entladen werden, aber vielleicht chemische Prozesse verursachen können. Natürlich sind diese Prozesse jedesmal für Anode und Kathode gesondert zu untersuchen. Damit sind aber die Möglichkeiten noch nicht erschöpft, denn auch die Elektrode nimmt ja an dem Vorgang teil! Dieser Umstand ist vielfach nicht genügend beachtet worden! Man hat wohl die Veränderungen im Elektrolyten gemessen, aber um das, was mit der Elektrode geschieht, hat man sich nicht immer genügend gekümmert.[3]) Hier sind nun bei dem Kathodenvorgang zwei Fälle möglich: 1. Es scheidet sich ein Metall aus. Das scheint eine sehr einfache Sache! Aber es muss gefragt werden, wie scheidet es sich denn aus? Denn ein Metall ist nur ein Begriff für eine Reihe Eigenschaften, die je nach den Umständen sehr verschieden sind. So fand Herr Herschkowitsch (l. c.), dass frisch gegossene Metalle ganz andere Potentiale besitzen als alte[4]) und dass die frischen ganz allmählich die Eigenschaften der alten annahmen. Man kennt von mehreren Metallen mehrfache sehr verschiedene Modifikationen. Welchen Zustand nimmt nun das elektrolytisch

---

1) Mac Kay, Jahrb. d. Elektroch. V, 80, 83; Mac Gregor, ibdm. IV, 33; Archibald, ibdm. IV, 33; Hoffmeister, Zeitschr. f. phys. Ch. 27 (1898), 345—353; Stackelberg, Zeitschr. f. phys. Ch. 23 (1897), 493—496; Schrader, Zeitschr. f. Elektroch. III (1897), 498—505; Hopfgartner, Zeitschr. f. phys. Ch. 25 (1890), 115—143. Daselbst weitere Litteraturangaben. — Der Satz, dass sie sich proportional ihrer Zahl und Wanderungsgeschwindigkeit beteiligen, scheint bei gemischten Metalllösungen oberhalb einer für jedes Gemisch charakteristischen Stromstärke (d. h. Strommenge pro Querschnitt des Elektrolyten) nicht mehr zu gelten, oder man müsste sehr komplizierte kathodische Vorgänge annehmen.

2) Vgl. dazu die Luckowschen Patente: Jahrb. d. Elektroch. IV (1898), 326, 338—342; ferner Lorenz, Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 305—309; Zeitschr. f. anorg. Ch. 12 (1896), 436—441; Jahrb. d. Elektroch. III (1897), 41; V (1899), 233.

3) Hittorf, Zeitschr. f. phys. Ch. 10 (1892), 593—620, bes. 598, § 2 und 620.

4) Die Gewohnheit, vor Ausführung von Messungen die Elektroden, soweit dies möglich, elektrolytisch mit einer frischen Metallschicht zu überziehen, erscheint daher vollkommen zweckmässig.

gefällte Metall an? Man kann dabei ganz von den krystallinischen[1]), schwammigen, pulvrigen Formen und deren Übergängen ineinander absehen! Aber die Erscheinung, dass Nickel auf einer Vernickelung, die eine Nacht stromlos im Bade hing, bei der Fortsetzung der Arbeit am nächsten Morgen nicht mehr haftet, trotzdem es auf der gleichen Vernickelung gehaftet haben würde, hätte man die Arbeit am Abend vorher fortgesetzt; dass Silber auf alten Versilberungen nicht hält, so dass man z. B. bei Neuversilberung von Bestecken erst „absilbern" d. h. den alten Niederschlag mit Säuren wegnehmen muss, beweist zu deutlich, dass der neue und der alte Niederschlag offenbar verschiedene Eigenschaften zeigen, d. h. eben nicht identisch sind. 2. Es scheidet sich kein Metall ab, sondern es entweicht ein Gas. Hierbei lösen wohl die meisten Metalle gewisse Mengen des Gases in mit dem Kathodenpotential bis zu gewissen Grenzen steigendem Maasse.[2]) Wie ändern sich nun dabei die Eigenschaften der Kathode? und in welcher Weise, mit welcher Geschwindigkeit erfolgt die Änderung? Wie sieht die Kurve der entsprechenden graphischen Darstellung aus?

Ebenso ist es bei der Anode. Der eine Fall, wenn diese nicht gelöst wird, ist analog dem der Kathode; es tritt Sauerstoff oder dergleichen auf und man kann das eben Gesagte sinngemäss wiederholen. Der andere Fall aber ist hier entsprechend der, dass sich die Anode löst. Wie ist dabei der Vorgang, besonders wenn es sich um mehrwertige Metalle handelt? Erfolgt dabei sofort der Übergang zur höchsten Stufe?, wie es Herr Hittorf z. B. beim Chrom als möglich nachwies. Oder erfolgt der Übergang stufenweise, indem zuerst die o-, dann daraus sogleich die i-Stufe wird? Das erscheint sehr wahrscheinlich nach den Lehren des Herrn Ostwald, dass, wenn mehrere Stufen in einem Vorgange möglich sind, immer erst die eine, dann die andere erreicht wird, allerdings manchmal in unmessbar kurzer Zeit. Wie aber erklärt sich dann die gleichzeitige Lösung in zwei Stufen nebeneinander, wie beim Kupfer z. B. in seiner Sulfatlösung u. a. Hier sind doch ganz dieselben Bedingungen da und doch führen sie das eine mal zu ganz anderen Resultaten als das andere mal![3]) Oder soll man hier annehmen, dass die Ursache

1) Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. III (1897), 529.

2) Caspari, Zeitschr. f. Elektroch. VI (1899), 37—41; Zeitschr. f. phys. Ch. 30 (1899), 89—97; Jahrb. d. Elektroch. 6 (1900), 186 f. vgl. Roszkowski, Zeitschr. f. phys. Ch. 15 (1894), 267—322; Jahrb. d. Elektroch. I (1895) 46; auch Neumann, Zeitschr. f. phys. Ch. 14 (1894), 193—230.

3) Die Erklärung giebt hier spez. beim Kupfer der Zustand des Elektrolyten (Foerster).

in der Anode zu suchen sei, etwa nach der Richtung, dass, wie es Herr Liebenow für Quecksilber gezeigt, im Metall ein Gemenge verschiedener Molekularzustände[1]) vorliegt?, von denen dann der eine die Bildung der o-Stufe, der andere die der i-Stufe leichter ermöglicht. Es würde das veranschaulichen, warum sich auch da die o-Stufe bildet, wo sie in solcher Menge gar nicht im Elektrolyten beständig ist, wie z. B. beim Golde. Andererseits aber hat man auch Lösungen, in denen sich scheinbar ausschliesslich die o-Stufe bildet. Es muss eingehenderer Forschung vorbehalten bleiben, ob die wertvollen Arbeiten des Herrn Blake[2]) hierbei zu verwerten sind, der nachwies, dass einige mehrwertige Metalle sich physiologisch verhalten wie ein Gemisch aus zwei geringerwertigen.

In diese Fragen haben nun schon die Forschungen der Herren Le Blanc,[3]) Glaser,[4]) Bose[5]) und Gockel[6]) über die Zersetzungsspannungen einiges Licht gebracht, indem sie nachwiesen, dass bei langsamer Steigerung der elektrolysierenden elektromotorischen Kraft nacheinander bei bestimmten Beträgen derselben gewisse Vorgänge einsetzen, und Herr Nernst[7]) hat daraus in sehr eleganter Weise geschlossen, dass und welche verschiedenen Ionen bei diesen ausgezeichneten Kräften „entladen" werden. Die Frage aber, was nun mit den entladenen Ionen geschieht, wie sie sich chemisch bethätigen, da sie ja, entladen, keine Berechtigung zu selbständiger Existenz mehr haben, bleibt nach wie vor offen.

Den Galvanostegiker interessiert hauptsächlich der Vorgang an der Kathode. Er will vor allem ein dichtes Metall von schönem Ton erzielen, und für ihn ist daher die Hauptfrage, was er zu diesem Zwecke zu thun hat. Kann er dabei gleichzeitig den anodischen Vorgang so gestalten, dass sein Elektrolyt konstante Zusammensetzung

---

1) Liebenow, Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 515—520, vgl. Zeitschr. f. phys. Ch. 28 (1899), 367. Ferner Ogg, Zeitschr. f. phys. Ch. 27 (1898), 285—311. Die Frage, ob Metalle im festen Zustande wirklich nur als monomolekular zu betrachten sind, wird infolgedessen gestellt werden müssen.

2) Zeitschr. f. phys. Ch. 2 (1888), 769—776; 5 (1890), 216—220.

3) Zeitschr. f. phys. Ch. 5 (1890), 467; 8 (1891), 299; 12 (1893), 333.

4) Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 355—359, 373—379, 397—402, 424—428; Zeitschr. f. phys. Ch. 29 (1899), 181—183; Jahrb. d. Elektroch. V (1899), 156—160.

5) Zeitschr. f. Elektroch. V (1898), 153—177; Zeitschr. f. phys. Ch. 29 (1899), 357 R; Jahrb. d. Elektroch. V (1899), 161—164.

6) Zeitschr. f. phys. Ch. 32 (1900), 607—624.

7) Berl. Ber. 30 (1897), 2, 1547—1563; Jahrb. d. Elektroch. IV (1898), 81 f.; Zeitschr. f. phys. Ch. 24 (1897), 557 R.; Zeitschr. f. Elektroch. IV (1897), 234 f. R.

beibehält, so ist ihm das angenehm, doch genügt ihm auch eine einfache Regeneration z. B. durch periodischen Zusatz von Metallkarbonat oder Hydroxyd o. dgl.

Bei seinen Arbeiten hat er völlige Freiheit in der Wahl des Elektrolyten, sobald nur der kathodische Vorgang sich in richtiger Weise abspielt. Auch die Anoden, die ja fast immer aus dem Metall der Lösung bestehen, kann er ihrem Zweck entsprechend herrichten, indem er sie giesst, hämmert, walzt, glüht oder elektrolytisch erzeugte verwendet. Aber die Wahl der Kathode steht ihm nicht frei, hier muss er sich des Materials bedienen, das ihm geliefert wird. Für die wissenschaftliche Bearbeitung der Vorgänge kann man sich daher darauf beschränken, anodisch die verschiedenen Modifikationen des Metalles zu studieren, das gelöst werden soll. Kathodisch dagegen gilt es, das Verhalten aller praktisch in Betracht kommenden Metalle in dem Elektrolyten zu untersuchen. Jedes dieser Metalle zeigt, in den Elektrolyten getaucht, eine ihm eigentümliche Potentialdifferenz zu diesem. Wird nun elektrolytisch Metall abgeschieden, so ändert sich diese Potentialdifferenz bis zu einem Wert, der dem Metall der Lösung zukommt, wenn es unter gleichen Bedingungen Kathode wäre. Dieser Wert ist dann erreicht, wenn die „Ware" ganz mit dem Metall des Elektrolyten „gedeckt" ist; von da an hat man ein Voltameter, eventuell mit sehr schlechtem Nutzeffekt vor sich. Gerade dieser Vorgang, während dessen sich das Kathodenpotential fortgesetzt ändert, ist nun der für die Galvanostegie kennzeichnende. Von seinem richtigen Verlauf hängt die Art, Haltbarkeit, Verwendbarkeit u. s. w. des Niederschlages, d. h. der Erfolg der Arbeit ab. Ist der „Voltameter-Zustand" erreicht, dann ist die Ware auch schon fertiggestellt und wird alsbald dem Bade entnommen. In welcher Weise dabei diese Potentialänderung verläuft, weiss man nicht, da keinerlei Messungen darüber bisher vorliegen. Man wird aber vorhersagen können, dass der Vorgang keineswegs einfach sein kann. Denn wie die Untersuchungen über Zersetzungsspannungen zeigen, muss ein gewisser Widerstand besiegt werden, ehe die glatte Metallabscheidung beginnt. Man wird sich vorstellen dürfen, dass in den allerersten Augenblicken nach Stromschluss die vorhandenen schnellsten Ionen,[1])

1) Die Wanderungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Konzentration ab. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 66 (1898), 785—825; Zeitschr. f. phys. Ch. 29 (1899), 375—378 R.; vgl. ferner Campetti, Lussana, Kümmel, Intosh, Bancroft, Jahrb. d. Elektroch. V, 88—94 R.; Bein, Zeitschr. f. phys. Ch. 27, 1—54 (bes. Apparatur f. Überführungsversuche).

das sind also kathodisch die des Wasserstoffes, auch zuerst reichlich an die Kathode geführt werden, bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen allen beteiligten Ionen hergestellt hat. Daher auch die Erscheinung, dass die ersten Metallschichten am reichsten an occludiertem Wasserstoff sind. Es wird somit die Entwickelung des Kathodenpotentiales keine einfache Funktion der fortschreitenden Metallablagerung sein, sondern man wird in einer entsprechenden, den Kathoden-Vorgang darstellenden Kurve im ersten Moment einen jähen Sprung vom Potential, wie es in der Lösung besteht, zum Wasserstoffpotential voraussehen müssen und von da einen anfangs schnellen, später langsameren, zuletzt vielleicht asymptotischen Verlauf bis zum Potential des Metalles der Lösung bei der entsprechenden Klemmspannung. Derartiges haben auch alle Beobachter bemerkt. Denn schaltet man an zwei Elektroden, die in einer Metallsalzlösung stehen, eine elektromotorische Kraft, die noch nicht hinreicht eine Metallabscheidung zu bewirken, so bemerkt man den kurzen kräftigen Ausschlag des Messinstrumentes, der dann anfangs rasch, schliesslich langsamer auf einen bestimmten Wert zurückgeht.

Etwas Ähnliches wird sich je nach den Versuchsbedingungen auch an der Anode zeigen, an die ja die OH'-Ionen als die schnellsten Anionen auch zuerst in grosser Zahl hingelangen. Doch handelt es sich hier um noch verwickeltere Vorgänge, da eine direkte Absorption von OH' kaum wahrscheinlich ist, sondern dieses erst in irgend einer Weise, z. B. $4OH' = 2OH_2 + O_2$, oder $2OH' = H_2O_2$,[1]) oder $2OH' = O_2 + 2H^{\cdot}$, umgewandelt werden muss.

Bei diesem Übergang in den molekularen Zustand entsteht eine scheinbare Schwierigkeit. Schreibt man z. B. die Gleichung $2H^{\cdot} = H_2$, so ist der darin ausgedrückte Vorgang der, dass die Ionen $H^{\cdot}$ ihre Ladungen abgeben: $2H^{\cdot} + 2(\varepsilon^-) = 2H = H_2$ und die „entladenen" Ionen[2]) nun zum Gas zusammentreten. Die Spekulationen, dass eine Vereinigung von $H^+ + H^+$ nicht möglich sei, daher angenommen werden müsse, der Vorgang verlaufe so: $H^{\cdot} + 2(\varepsilon^-) = H'; H' + H^{\cdot} = H_2$,[3])

1) Richarz, Wied. Ann. 24 (1885), 183; Zeitschr. f. phys. Ch. 1 (1887), 422 R.; Traube, B. B. 20 (1887), 2, 3345; Zeitschr. f. phys. Ch. 2 (1888), 347 R.; Tammann, Zeitschr. f. phys. Ch. 4 (1889), 441—443; Richarz und Lonnes, Zeitschr. f. phys. Ch. 20 (1896), 154—158; Jahrb. d. Elektroch. III (1897), 40.

2) Vgl. dazu Ostwald, Zeitschr. f. Elektroch. VI (1899), 40 (Diskussion) und dazu Jahn, Wied. Ann. 63 (1897), 44—45; Zeitschr. f. Elektroch. IV (1898), 362 (Verhältnisse an Hg-Oberflächen).

3) Lüpke, Elektrochemie. III. Aufl. 50; Pfanhauser, S. 139; vgl. Zeitschr. f. phys. Ch. 34 (1900), 383 R.

es gebe nämlich ein $H^{\cdot}$-Ion zuerst seine positive Ladung ab $= H$, nehme dann noch eine negative auf $= H'$ und bilde dann mit einem anderen positiv geladenen: $H^{\cdot}$-Ion H_2, sind ja allerdings konsequent, aber gegenstandslos, sobald man die neuere Anschauung festhält, dass ein „geladenes" Ion überhaupt gar nicht in den molekularen Zustand übergehen kann, aus dem es ja gerade durch Aufnahme der „Ladung" entstanden ist, also auch $H^+ + H'$ niemals H_2 ergiebt; denn H_2 besteht danach aus „ungeladenen" $H + H$, und die Bedingung, dass sich $2H$ zu H_2 vereinigen können, ist ja eben die, dass sie sich vorher „entladen"!

Eine Aufklärung dieser Verhältnisse in der Grenzschicht und während der ersten Augenblicke der Elektrolyse können nur eingehende Messungen liefern, wie sie die genannten neueren Forscher angebahnt haben.

Vorhandene Messmethoden.

Das einzige Mittel, welches man zur Zeit hat, die Vorgänge an den Elektroden messend zu verfolgen, ist das, die Potentialdifferenzen gegen eine Normalelektrode zu bestimmen, indem man dafür sorgt, dass an der Berührungsstelle der verschiedenen Elektrolyte keine wesentlichen elektromotorischen Kräfte auftreten und diese konstant hält. Bei den vergleichenden Messungen, um die es sich im vorliegenden Falle handelt, genügt dann die Anordnung. Die Potentiale werden dabei gegen den Elektrolyten als Nullpunkt gerechnet.

Für solche Messungen sind mehrere Methoden vorhanden. Das Grundprinzip aller ist das, an die Enden eines Widerstandes eine bekannte elektromotorische Kraft zu legen und von dem Potentialabfall, der sich ja über den ganzen Widerstand gleichmässig erstreckt, durch geeignete Vorrichtungen beliebige Teilbeträge abzunehmen; diese Beträge, deren Grösse man willkürlich bestimmen kann, schaltet man an zwei Elektroden, die sich im Elektrolyten befinden. Man kann dann entweder die Stromstärke messen oder die Potentialdifferenz der einzelnen Elektroden gegen eine Normalelektrode von feststehendem unveränderlichem Werte.

In seiner ersten der für die Frage grundlegenden Arbeiten benutzte Herr Le Blanc (S. 92) zwei gleiche Platinelektroden und maass die Stromstärke galvanometrisch, die nach dem Anlegen der abgenommenen elektromotorischen Kraft sich zeigte. Er fand da den anfänglichen Stromstoss und dessen Abflauen bis zu einem gewissen kleinen Betrage: dem Reststrom, der proportional der stärkeren elektromotorischen Kraft wuchs und schliesslich einen konstanten Wert erlangte, sobald eine bestimmte Ionenart, z. B. Metall, dauernd abgeschieden wurde. In den weiteren Arbeiten ging er dazu über, zu untersuchen, wie sich die einzelnen Elektroden bei diesem Vorgange verhalten, indem er sie mit dem Lippmannschen Kapillar-

elektrometer[1]) gegen die Normalelektrode[2]) maass und so die Einzelpotentiale bestimmen konnte (Fuchs'sche Methode). Er fand dabei die frühere Erscheinung wieder. Das Potential stieg anodisch und kathodisch, solange kein Ion dauernd abgeschieden wurde; sobald dies eintrat, erlangte das Elektrodenpotential den konstanten Wert. Doch zeigten sich einige Schwierigkeiten, indem manchmal die Konstanz nicht eintrat, sondern das Potential über den normalen Betrag weiterwuchs. Es gelang dann aber den Wert zu erreichen, wenn man zuerst einige Minuten eine höhere Spannung einhielt und diese nun abminderte bis zum gewünschten Betrage, dann blieb der Wert auch weiterhin konstant. Auch hier waren die Elektroden gleich gross.

Herr Glaser änderte die Versuchsanordnung derart ab, dass er die eine Elektrode sehr gross gegen die andere wählte; er stellte ein kurzes Stückchen Platindraht einer platinierten Platin-Platte gegenüber.[3]) Die grosse Elektrode wurde mit Sauerstoff oder Wasserstoff gesättigt, der zudem durch die Lösung strich. Diese grosse Elektrode hat offenbar in dem wasserstoff- oder sauerstoff-gesättigten Elektrolyten ein bestimmtes Potential, das zwar vom Druck abhängt, aber unter Atmosphärendruck als konstant betrachtet werden kann. Das Potential wird sich auch dann, wenn einige Ionen elektrolytisch an die Platte herangeführt werden, nicht ändern, solange die Reaktion zwischen dem Sauerstoff oder Wasserstoff in der Platte infolge der geringen Zahl dieser Ionen nur eine relativ geringe ist, so dass die Konzentration in der Plattenoberfläche nicht verändert wird, weil teils durch Nachschub aus dem Innern der Elektrode, teils durch Neuabsorption in der Grenzschicht, auf die es ja allein ankommt, der alte Zustand praktisch aufrecht erhalten bleibt. Trotzdem findet aber eine Reaktion statt. Wächst die Zahl der herantretenden Ionen so wächst auch der Betrag der Reaktion, die äusserlich bemerkbar wird, sobald die Geschwindigkeit, mit der der Zustand der Oberfläche der Platte sich erneuert, nicht mehr grösser oder doch ebenso gross ist als die Geschwindigkeit der Reaktion, die ihn ändert. Ob man

---

1) Burch, Jahrb. d. Elektroch. III (1897), 53 R.

2) Coggeshall, Zeitschr. f. phys. Ch. 17 (1895), 62—86; Jahrb. d. Elektroch. II (1896), 16; Richards, Zeitschr. f. phys. Ch. 24 (1897), 39—54 ($^1/_{10}$ N.-Elektr.); Calame, Zeitschr. f. phys. Ch. 27 (1898), 417 ($^1/_{10}$ N.-Elektrode = 0,616 V.).

3) Vgl. G. Wiedemann, Elektricität, p. 473 f.; Buff, Ann. d. Chem. und Pharm. 94 (1855), 15.

diesen Punkt genau bemerkt, hängt davon ab, ob die Messinstrumente empfindlich genug sind. Dabei ist die Anhäufung der Reaktionsprodukte im Elektrolyten nicht berücksichtigt, da man seine Menge so gross und die Diffussion ev. durch Bewegung der Flüssigkeit auf solcher Höhe halten kann, dass keine Änderung für die Messinstrumente bemerkbar wird. Ist so die Konstanz der einen Elektrode gesichert, dann muss der ganze Betrag der zugeschalteten elektromotorischen Kraft an der anderen Elektrode wirksam werden, weil ja die Summe beider Elektrodenwerte gleich der Klemmspannung ist. Daher kann man die grosse Elektrode gleich als Normalelektrode benutzen und muss, wenn man die Stromstärke misst, die gleichen Erscheinungen bekommen, welche früher beobachtet wurden. Das war nun auch in der That der Fall; es zeigte sich in der Kurve, in welcher die Abhängigkeit der Stromstärke von der elektromotorischen Kraft dargestellt wird, eine Richtungsänderung, sobald ein neuer Vorgang an der kleinen Elektrode eintritt. Indem nun diese zuerst zur Anode, dann zur Kathode gemacht wurde, erhielt man Kurven der anodischen und kathodischen Erscheinungen und konnte abnehmen, was bei derselben zugeschalteten elektromotorischen Kraft an den Elektroden vorgeht.

Die Methode lehrt natürlich nur, dass ein Vorgang eintritt; welcher das ist, darüber sagt sie nichts aus, und man ist lediglich auf Deutungen angewiesen. So plausibel diese auch sind und so sehr sie auch für zahlreiche Fälle Voraussagen gestatten, muss man doch festhalten, dass dieselben nicht streng bewiesen sind, solange man nicht nachgewiesen hat, was mit den jeweils entladenen Ionen weiter geschieht und ob die theoretischen Anschauungen sich hierbei, wie es allerdings sehr wahrscheinlich ist, in den nötigen chemischen Formeln unterbringen lassen.

Bei diesen Messungen ist die Grundbedingung die absolute Konstanz der grossen Elektrode. In mehreren Fällen ist von dem Autor selbst die Inkonstanz bestätigt worden. Das ist kein Beweis gegen die sehr geistreich ausgedachte Methode, sondern dafür, dass seine grosse Elektrode eben noch zu klein war. Besonders für höhere elektromotorische Kräfte dürften platinierte Bleche von mehreren Hundert Quadratcentimetern Oberfläche nötig sein.

Es zeigte sich bei diesen Versuchen, dass die zu verschiedenen Zeiten nach Stromschluss gemessenen Kurven zwar im allgemeinen dieselbe Gestalt haben, aber gegen eine Axe des Koordinatensystems verschoben sind. Der Erscheinung wurde nicht weiter nachgeforscht.

Herr Bose hat dieselbe Methode benutzt; da er aber fand, dass je nachdem wie man misst, sich die Richtungsänderungen der Kurven, die „Knicke", an anderen Stellen zeigen und daher erhebliche Differenzen in den Werten der durch die „Knicke" gefundenen Zersetzungsspannungen entstehen, so verwarf er die vom Beobachter selbst bewirkte Einschaltung gesteigerter elektromotorischer Kräfte. Er benutzte vielmehr eine Art Brückenwalze, die er durch einen Motor langsam und gleichmässig drehen liess; an dieselbe war die Stromquelle angeschlossen, so dass der auf der Drahtspirale schleifende Kontakt kontinuierlich automatisch die zugeschaltete elektromotroische Kraft steigerte, während in bestimmten gleichen Zeitintervallen die Ablesungen vorgenommen wurden. Dadurch erhielt er dann Kurven, die im allgemeinen die früheren Versuche bestätigten, aber doch einige auffallende und nicht erklärte Sonderbarkeiten zeigen.

Die Messungen sind hier allerdings möglichst objektiv gestaltet. Indessen ist eine neue Komplikation hineingetragen, da man gar nicht weiss, wie solch eine kontinuierliche Steigerung wirkt. Die Elektrodenvorgänge verlaufen ja keineswegs momentan, bedürfen vielmehr einer gewissen Zeit zu ihrer Ausbildung. Erst nach Ablauf dieser von vielen Umständen beeinflussten Zeit hat man einen definierten Zustand. Wird aber die elektromorische Kraft kontinuierlich gesteigert, so wird dort, wo neue Vorgänge auftreten, der alte Vorgang noch nicht voll ausgebildet sein, während der neue schon einsetzt. Man erhält also kein reines Bild. Es ist ferner kaum anzunehmen, dass unsere Instrumente so empfindlich sind, dass sie uns schon anzeigen, wenn neben einer relativ reichlichen Zahl der einen Ionenart nur einige wenige der anderen mitentladen werden! Denn, wenn die Anschauung richtig ist, dass von einem bestimmten Potential an und zwar erst von da an, nicht schon früher, ein Ion entladen wird, so muss die Zahl der entladenen Ionen dieser neuen Art sowohl von ihrer im Elektrolyten vorhandenen Menge, Wanderungsgeschwindigkeit u. s. w., als auch von der vorhandenen Spannung abhängig sein; und wenn diese erst um einen sehr kleinen Betrag, den man ja beliebig in der Hand hat, über den Zersetzungspunkt gestiegen ist, so kann auch nur ein sehr kleiner Betrag der Ionen entladen werden, der allmählich ansteigt mit der wachsenden Spannung. Theoretisch ist ja ein scharfer Knick durchaus plausibel, weil in einem gegebenen Moment eben die neue Ionenart plötzlich einsetzt, praktisch denselben zu realisieren, erscheint aber doch kaum möglich, jedenfalls hinkt dieser praktisch gemessene Wert immer der Erscheinung

nach und bedeutet nur, dass das neue Ion die für die Messbarkeit erforderliche Minimalkonzentration in der Grenzfläche erlangt hat.

Bei den vorstehenden Untersuchungen sind die Stromstärken so gering gewählt worden, dass durch die Diffusion bedeutendere Konzentrationsänderungen an der Elektrode verhindert wurden. Aber diese schwachen Ströme haben andererseits den Nachteil, dass sie das Studium von Nebenreaktionen nicht gestatten, da deren Einfluss den der Versuchsfehler nicht übersteigt.

Von diesen Methoden misst die erste Le Blanc'sche nur die Summe zweier Werte; die zweite zerlegt die Summe und misst direkt die Einzelwerte. Die Glaser-Bosesche verwendet hierzu einen Kunstgriff; sie misst eigentlich auch nach Le Blanc I eine Summe, indem sie aber den einen Summanden auf 0 hält, misst sie thatsächlich ausschliesslich die Änderung des anderen. Diese an sich bequeme Methode versagt, sobald der eine Summand nicht 0 bleibt, und diese Gefahr liegt nahe. Ausserdem aber wird durch den Unterschied der Elektroden an der kleinen eine erhebliche Stromdichte geschaffen, welche an sich geeignet ist, eine Änderung im Verlaufe der chemischen Reaktionen hervorzurufen, die sich dort abspielen, ohne dass man in allen Fällen in der Lage ist, deren Betrag ohne weiteres zu fassen. Daher erscheint die zweite Le Blancsche Methode als diejenige, welche sozusagen am durchsichtigsten ist. Diese habe ich meinen Messungen zu Grunde gelegt, aber in einigen Punkten erweitert.

Eigene Messungen.

Die soeben erwähnten Methoden messen alle die Elektrodenpotentiale in einer ruhenden Flüssigkeit. In einer solchen werden die Ionen, welche entladen die Grenzschicht verlassen, unter allen Umständen eine Veränderung im Elektrolyten in der nächsten Umgebung der Elektroden hervorrufen, denn man erhält eine Konzentrationskette oder dgl. Die Diffusion entfernt ja allerdings diese Stoffe, aber doch nur mit begrenzter Geschwindigkeit. Diese ist beeinflusst von allerlei Zufälligkeiten, Form des Apparates, Temperatur, Art ev. Erschütterungen oder Freiheit von denselben u. s. w. Man kann ja, wie es auch geschah, durch Wahl sehr geringer Stromstärken, d. h. also dadurch, dass man möglichst wenig Ionen in der Zeiteinheit an die Elektrode heranführt, die Wirkung der Diffusion möglichst gross machen. Aber eine wohl definierte Versuchsbedingung, die keinem Wechsel ausgesetzt ist, schafft man auch damit nicht. Zudem ist offenbar die Ausbildung des Elektrodenpotentials abhängig von der Zahl der Ionen, die in der Zeiteinheit an die Elektrode herantreten. Es wird daher der Eintritt eines stationären Zustandes (z. B. Doppelschicht), wie er sich unterhalb des Zersetzungspunktes ausbildet, umsomehr zeitlich verzögert werden, je schwächer der Strom ist. Dies muss sich besonders bei den Boseschen Versuchen mit kontinuierlicher Steigerung bemerkbar machen, bei denen ja die Ausbildung eines solchen Zustandes gar nicht abgewartet wird. Aber auch schon die Glaserschen zeigen diesen Umstand. Beide Methoden geben, wenn nach verschiedenen Zeiten gemessen wird, Kurven, die nach der einen Achse des Koordinatensystems verschoben sind. Auch Herr Le Blanc fand schon, wie langsam sich unter Umständen der Zersetzungswert einstellt. Es liegt daher stets eine gewisse Willkür in der Wahl des Zeitpunktes, in dem man misst, weil sich gar kein Grund angeben lässt, der dem einen vor dem anderen einen Vorrang einräumen würde. Denn die Änderungen, welche die Werte mit der Zeit erleiden, sind nicht festgestellt worden.

Die genannten Methoden benutzen durchgehends als Elektrodenmaterial Platin; nur Herr Le Blanc hat verschiedene Metalle verwendet. Gerade unterhalb des Zersetzungspunktes rührt die Polarisation her von Wasserstoff und Sauerstoff, die sich an Kathode bezw. Anode anhäufen. Beide Gase werden, wie man weiss, von Platin absorbiert, Wasserstoff in viel höherem Maasse. Dieser Umstand muss auf den Elektrodenvorgang notwendigerweise einwirken. Es ist von vornherein vorauszusehen, dass die Anode, weil sich Sauerstoff weniger im Platin löst, als Wasserstoff, früher gesättigt sein wird, als die Kathode, daher die Ausbildung eines stationären Zustandes an letzterer länger dauern muss. Bei recht schwachen Strömen muss dies besonders deutlich hervortreten; bei den letzteren der genannten Untersuchungen ist aber nicht besonders darauf geachtet worden.

Will man also einen genaueren Einblick in die Elektrodenvorgänge gewinnen, so ist es nötig, diese Punkte zu beachten und durch Schaffung definierter konstanter Versuchsbedingungen die wirkenden Ursachen möglichst zu vermindern, dadurch das Problem weiter zu detaillieren und nun jede der noch vorhandenen Wirkungen bis ins einzelne festlegen. Dies wurde bei meinen Messungen angestrebt, bei denen damit zugleich die Verhältnisse bei galvanostegischen Arbeiten getroffen werden konnten.

Wie schon früher auseinandergesetzt, ist für den Galvanostegiker der Vorgang in der Grenzschicht und in den ersten Augenblicken nach Stromschluss bis etwa 5 Minuten danach das wichtigste. Es galt also erstens alle Vorgänge auszuschliessen, die durch die entladenen Ionen oder die Anhäufung solcher, die nicht entladen werden, in der Umgebung der Elektroden entstehen und so den Vorgang in der Grenzschicht zu isolieren,[1]) und zweitens die Möglichkeit zu finden, die zeitliche Ausbildung des kathodischen oder anodischen Potentials vom Stromschluss bis zur erreichten Konstanz, also den „Stromstoss“ der früheren Beobachter zu messen.

Die erste Bedingung war nicht schwer zu lösen. Man musste die Ionen, sowie sie entladen aus der Grenzschicht traten, sofort entfernen, so dass die Elektrode immer in einer ganz gleichgearteten Umgebung bleibt. Zu dem Zweck konnte man die Elektroden mechanisch schnell durch den Elektrolyten führen. Diese zuerst versuchte Anordnung, bei der sie an einer rotierenden, horizontalen Scheibe senkrecht befestigt waren, ergab zwar bei den Messungen Kurven

1) Hittorf, Zeitschr. f. phys. Chem. 10 (1892) 620 vorletzter Abschnitt.

derselben Art, wie sie später erhalten wurden, doch war dieselbe nicht einwandfrei. Der Elektrolyt befand sich in einer Krystallisierschale, in die die Zuleitung zur Normalelektrode eingehängt war. Während der Rotation erlangt dann diese Zuleitung N zu den Elektroden A und K offenbar folgende Stellungen:

$$N—A—K,\ N—\frac{A}{K};\ N—K—A,\ N—\frac{K}{A}$$

und wenn nun gegen A gemessen wurde, so war die erste Stellung richtig, die dritte aber brachte den ganzen Potentialabfall im Elektrolyten in die Messung, die beiden anderen mussten Mittelwerte ergeben. Die Fehler sind allerdings nicht gross, so lange man unterhalb des Zersetzungspunktes ist.

Es wurde daher umgekehrt verfahren, die Elektrode festgestellt und der Elektrolyt an ihr vorbeigeführt, indem derselbe von einer in höherem Niveau stehenden Vorratsflasche in eine niedriger gestellte durch den Apparat abfloss. Indessen war einerseits das Umleeren in die höherstehende Flasche recht lästig, andererseits ergab jede Durchflussgeschwindigkeit andere Zahlen. Da nun der erste Apparat gezeigt hatte, dass sich von einer gewissen Rotationsgeschwindigkeit ab bei weiterer Steigerung derselben die gemessenen Werte nicht mehr ändern, so übertrug ich diese Beobachtung auf die neue Anordnung, indem ich durch eine Kreispumpe besonderer Konstruktion,[1]) die bis zu 4000 Touren zu leisten vermag, eine schnelle Zirkulation des Elektrolyten durch den Apparat vorbei an den Elektroden bewerkstelligte. In der That zeigte sich dann auch, dass von einer Minimalgeschwindigkeit ab die gemessenen Werte innerhalb der Versuchsfehler konstant blieben. Es ist also hier wirklich nur der Vorgang in der Grenzschicht, der gemessen wird. Auch die zweite Forderung wurde realisiert und die Zeitkurven, welche die Ausbildung des Potentials vom Stromschluss bis zur Erreichung der Konstanz zeigen, festgelegt.

Ähnliche Messungen sind schon früher vorgenommen worden,[2]) um die Art des Polarisationsstromes festzustellen. Man hat dabei durch sinnreiche Apparate ungemein kleine Bruchteile einer Sekunde zu fassen vermocht; so feine Bestimmungen lagen mir indessen ferne, weil vor allem nötig war festzustellen, wie überhaupt an der Kathode

1) Die genaue Beschreibung wird in der Zeitschrift für Elektrochemie erscheinen; der Apparat wird hergestellt von Dr. Bender und Dr. Hobein in München.

2) G. Wiedemann, Elektricität, II. Band, 752 ff.

und Anode sich die Verhältnisse ausbilden, sobald man Konzentrationsänderungen u. dgl. vermeidet; ich wollte feststellen, in welcher Weise eine Elektrode, die stromlos gegen einen Elektrolyten einen gewissen Potentialunterschied zeigt, nachdem sie beliebig polarisiert wurde, mit der Zeit bis zu dem der zugeschalteten elektromotorischen Kraft entsprechenden Endwerte des neuen Potentialunterschiedes gelangt.

Ich erreichte es in meinen Messungen[1]) mit Hilfe einer Rennuhr, die Kurve nach Stromschluss zu verfolgen von $^3/_5$ Sekunde bis 15 Minuten. Dabei zeigten die in Millivolts gezeichneten Kurven, dass die Messungen an verschiedenen Tagen alle in eine Kurve fallen mit höchstens $\pm$ 0,5 Millivolt Differenz; nur die Werte bis zur ersten Minute zeigen natürlich grössere Unsicherheiten, die aber den Gang der Kurve nicht berühren.

Die Art der Messungen wird deutlich an der Hand der folgenden schematischen Skizze (Fig. 4, siehe S. 105).

Das U-Rohr A hat zwei seitliche Stutzen und ist mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch diese geht beiderseits ein Rohr, in das von unten ein Platindraht von 3 cm Länge und 1 mm Durchmesser (= 0,958 qcm Oberfläche) hineinragt. Dieser ist an einem gebogenen Glasrohr montiert, das durch Quecksilber den Kontakt mit der Stromquelle vermittelt, und ebenfalls im Stopfen gehalten wird. An die erwähnten Stutzen ist unter Zwischenschaltung eines kleinen Gefässes (B_1 und B_2) je eine $^1/_{10}$-Normalelektrode (1 und 2) angeschlossen. Diese trägt im abschliessenden Stopfen ein Trichterrohr, damit die Zuleitungen nach B nach Öffnung eines Quetschhahnes am Stutzen b des Gefässes B mit $\frac{KCl}{10}$ ausgespült werden können; in ähnlicher Weise spült man auch die Verbindung von A nach B von A aus mit dem Elektrolyten; beides geschieht nach jeder Versuchsreihe, also ein- bis zweimal am Tage, so dass ein Uebertritt von $\frac{KCl}{10}$ zum Elektrolyten oder umgekehrt ausgeschlossen ist. Über Nacht sind die Gläschen B entleert. Die in A mündenden Rohre, in welche die Elektroden hineinragen, stehen einerseits mit

1) Die Versuche mussten aus äusseren Gründen leider vorzeitig abgebrochen werden. Daher ist nur ein Teil meiner Zahlen später angeführt. Die weiteren Versuche mit genaueren Apparaten bestätigten vollkommen die mitgeteilten früheren, würden also nichts Neues bieten, so dass ihre Veröffentlichung erst im Zusammenhange mit noch weiteren Messungen Wert gewinnt. Dieselbe soll nach Abschluss der Versuche erfolgen.

einer tubulierten Flasche C in Verbindung, welche den Elektrolyten enthält und dem U-Rohr zuführt, andererseits mit der gläsernen Kreispumpe D, welche den Elektrolyten aus A absaugt und nach C zurückpumpt; in der Pumpe kommt der Elektrolyt nur mit Glas und Gummi in Berührung. Alle Glasrohre haben 0,8 cm Lumen; die

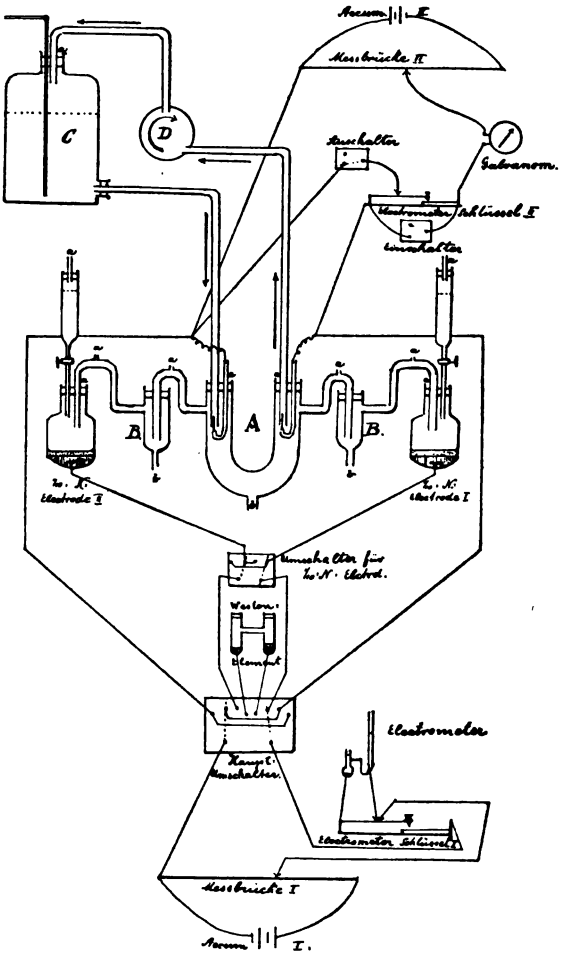


Fig. 4.

Gummiverbindungen und Dichtungen sind möglichst klein gehalten, indem die Rohre dicht aneinanderstossen. An den nötigen Stellen sind — z. T. nicht gezeichnete — Entlüftungs- (*a*) und Entleerungsstutzen (*b*) vorgesehen. Ein in C bis zum Boden reichendes Rohr gestattet beliebige Gase einzuleiten, mit denen sich die oben ein-

fallende Lösung energisch sättigt. In *C* befindet sich dauernd ein Thermometer.

Die elektromotorische Kraft wird einem Accumulator II entnommen, der durch die geaichte Messbrücke II mit ca. 15 Ω Widerstand kurzgeschlossen ist. Mittels des Schleifkontaktes kann jede beliebige Spannung abgenommen werden. Ein eingeschaltetes Galvanometer diente vorerst nur qualitativ zur Anzeige des Stromstosses bezw. eines dauernden Stromes, später wurde es durch ein Desprez-d'Arsonval-Instrument von Edelmann mit Shunts ersetzt, um genaue Messungen zu machen. Ihm vorgeschaltet ist ein Stöpselrheostat, durch den der Widerstand dauernd auf gleichem Wert gehalten wird, indem man beim Einschalten des Galvanometers dessen jeweiligen Widerstand im Rheostaten ausschaltet. Der Elektrometerschlüssel II hält, so lange nicht gemessen wird, die Elektroden kurzgeschlossen; drückt man die Feder nieder, so öffnet sich der Kurzschluss und der „Primärstrom" von Brücke II gelangt zu den Elektroden. Passende Ausschalter erlauben bei Dauermessungen den Kurzschluss zu öffnen und den Strom zu schliessen, ohne fortgesetzt die Feder niederhalten zu müssen. Mit dem Umschalter der $^1/_{10}$-Normalelektrode kann man nach Bedarf die Normalelektroden gegen den positiven oder negativen Pol der Messbrücke I schalten. Der Hauptumschalter gestattet je nach seiner Stellung das Weston-*N*-Element zur Kontrolle der Accumulatoren I und II (nicht gezeichnet); oder die Elektroden bezw. Normalelektroden gegeneinander; oder die Elektroden einzeln gegen die Normalelektroden, an die Messbrücke I zu legen. Auch nicht gezeichnet ist ein Stromwender, der vor den Elektroden liegt, so dass deren Polarität gewechselt werden kann.

Die Messung erfolgt auf der geaichten Messbrücke I, die einen Accumulator I kurz schliesst, unter Verwendung eines Lippmannschen Kapillarelektrometers Ostwaldscher Form als Nullinstrument. Die elektromotorische Kraft der Accumulatoren wird häufig durch das Normalelement kontrolliert, das selbst wieder mit einem (nicht gezeichneten) Reserveelement verglichen wird. Die sämtlichen Schaltungen wurden später auf einer Paraffintafel mit Quecksilbernäpfen vereinigt unter Verwerfung aller Metallschalter. Die Anordnung gestattet folgende Messungen (Fig. 5):

1. Klemmspannung.

2a und b. Potential-Differenz der einzelnen Elektrode gegen die $^1/_{10}$-Normalelektrode.

3. Potentialdifferenz der Normalelektroden.

4. Stromstärke nach Einschaltung des Ampermeters.
5. Widerstand aus 4. und 1. oder direkt.

Die Klemmspannung ist gleich der zugeschalteten elektromotorischen Kraft; die Differenz der Einzelpotentiale ist gleich der Klemmspannung, so lange kein Strom vorliegt, also unterhalb des Zersetzungspunktes; so lange zeigen auch die Normalelektroden keine Differenzen gegeneinander. Ausgenommen ist die Zeit des Stromstosses, wo in beiden Fällen Differenzen auftreten. Die Differenzen zwischen der Summe der Einzelpotentiale und der Klemmspannung, sowie die Messungen nach 3 steigen langsam an, entsprechend dem Steigen des Reststromes und sind der Stromstärke proportional.

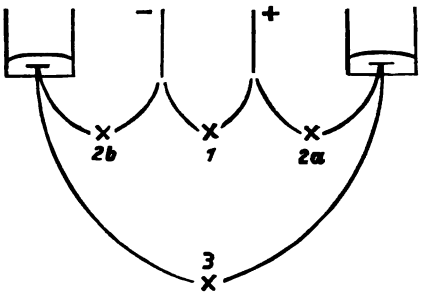


Fig. 5.

Die Ausführung der Versuche ist folgende:

Nach Füllung des U-Rohres mit dem Elektrolyten lüftet man die Verschlüsse a an B und füllt dieses so mit $\frac{KCl}{10}$ bezw. dem Elektrolyt, dass das Ende des A- und B-verbindenden Rohres in die spezf. schwerere Flüssigkeit taucht. Dabei bringt man den Elektrolyten durch Belassung einer Luftblase unter den Stopfen ausser Berührung mit diesen, wenn dies nötig ist. Dann setzt man die Kreispumpe in Gang, misst die einige Zeit (ca. $^1/_4$ Stunde) schon an die Brücke gelegten Accumulatoren gegen das Normalelement[1]) und kontrolliert die $^1/_{10}$-Normalelektroden auf eine, übrigens nie beobachtete Differenz. Die $^1/_{10}$-Normalelektroden waren mit dem schwarzen Papier aus den Schachteln photographischer Platten lichtdicht umgeben. Eine nach Beendigung der Messungen an den Luftauslässen a angelegte -Röhre (nicht gezeichnet) wurde mit $^1/_{10}$ KCl gefüllt und die $^1/_{10}$-Normalelektroden dadurch über Nacht, bezw. wenn keine Messungen stattfanden, stets kurzgeschlossen gehalten. Nun werden die Elektroden, die auch stets ausser bei Messungen kurz geschlossen sind, gemessen. Sie zeigen selten Differenzen, wenn man nach längeren Messungen, wobei sich ev. Metall auf der Kathode abgeschieden

1) Litteratur vgl. Zeitschr. f. Elektrochem. V (1898), 178, 298: auch Jahrb. d. Elektrochem. I—VI.

haben könnte, beide Elektroden einige Minuten anodisch polarisiert gegen eine Hilfselektrode. Diese steht in einem dauernd am Stutzen *b* von *A* mittels ⊔-Stück angeschlossenen Rohr (nicht gezeichnet). Werden die Elektroden danach kurzgeschlossen, so nehmen sie schnell immer das gleiche Potential im Elektrolyten an, mit Schwankungen von $\pm$ 0,5—1,0 Millivolts an verschiedenen Tagen. Zur Erlangung gleichmässiger Ergebnisse ist es notwendig, dass beide Elektroden diesen von mir als „Anfangspotential" bezeichneten Wert erreicht haben, den man gegen die $^1/_{10}$-Normalelektroden misst. Vorher darf man unbedingt nicht messen und muss nötigenfalls den Apparat demontieren und die Elektroden in Salpetersäure auskochen.

Eine besondere Sorgfalt widme man den Platinelektroden. Man digeriere den Draht vor dem Einschmelzen mit Säuren, um anhaftende Fremdstoffe zu entfernen, nachdem man ihn, wenn die Elektroden nicht platiniert werden sollen, sorgfältig mit einem Achat oder Blutstein poliert hat, und halte ihn beim Einschmelzen nur mit einer ebenso gereinigten Platinzange. Hat man diese nicht, so heftet man das eine Ende an einen glühenden Glasstab und hält den Draht damit, während man das andere Ende einschmilzt. Das Ende, das am Glase haftete, zwickt man ab. Man hüte sich Schmelzglas an den Draht zu bringen, ausser an die Stelle, die eingeschmolzen werden soll. Platin legiert sich so leicht, dass es sogleich von dem Bleigehalt des Schmelzglases annimmt.[1]) Niemals glühe man einen Draht aus, von dem man nicht sicher weiss, dass er ganz sauber ist. Sonst bilden sich in der Hitze Verunreinigungen, die nur sehr schwer oder gar nicht zu entfernen sind. Nach dem derart erfolgten Einschmelzen macht man die Drähte abwechselnd zu Kathoden und Anoden, zuerst in Salpeter-, dann in Schwefelsäure gegen eine dritte Elektrode. Dabei wird Blei entfernt, das sich aus dem Schmelzglas möglicherweise reduziert hatte. Man bemerkt, dass die Gasblasen anfangs an einzelnen Stellen haften, schliesslich aber an den Drähten „glatt herunterlaufen". Dann sind letztere rein. Sie werden unter destilliertem Wasser bedeckt aufgehoben. Man darf die Drähte während der Messungen auch nicht mit den Fingern berühren, ausser diese sind sorgfältig entfettet, sonst nehmen sie einen Fetthauch an und

1) Wird ein Platindraht mehrfach an derselben Stelle mit Schmelzglas eingeschmolzen, dann von diesem befreit und in Säure als Anode verwendet, so wird die früher eingeschmolzene Stelle korrodiert, indem sich Risse, Gruben u. dgl. bilden, zuweilen bricht der Draht an dieser Stelle ab.

arbeiten schlecht. So vorbereitete Elektroden, die aus demselben Drahte geschnitten sind, also aus Platin gleicher Zusammensetzung und Herkunft, zeigen gegen die $^1/_{10}$-Normalelektrode oder untereinander niemals Differenzen von mehr als 0,2 Millivolt. Meistens ist überhaupt kein Unterschied zu finden.

Mit derartigen Elektroden stellt sich auch das „Anfangspotential" gleichmässig ein, dessen Wert in längeren Versuchsreihen von Tag zu Tag ein wenig schwankte. Nur wenn man immer wieder von diesem aus, das vor jeder endgültigen Messung gegen die $^1/_{10}$-Normalelektrode zu kontrollieren ist, ausgeht, erhält man mit Sicherheit übereinstimmende Werte. Die Messungen werden dadurch allerdings sehr langwierig und anstrengend. Diese erfolgen nun folgendermaassen. Nachdem die beabsichtigte elektromotorische Kraft an der Brücke II eingestellt ist, sucht man durch kurzes Niederdrücken der beiden auf demselben Grundbrettchen nebeneinander montierten Elektrometerschlüssel I und II, wobei also II den „primären", I den „Messtromkreis" schliesst, auf der Messbrücke I einen Punkt, der sicher zu hoch, und dann einen, der sicher zu nieder liegt, dabei nimmt jede „Tastung" noch keine $^1/_4$ Sekunde in Anspruch. So gewinnt man nach 3—5 Versuchen den zutreffenden Wert. Nun wartet man 10 Sekunden und kontrolliert die Messung dreimal, jedesmal mit 10 Sekunden Pause, damit die Elektroden wieder das Anfangspotential annehmen. Dies giebt den ersten Wert. Derselbe kann nur „gefangen" werden, da die Änderung sehr schnell geht. Dies geschieht so, dass man den Punkt als richtig annimmt, bei dem das Elektrometer glatt nur nach einer Seite ausschlägt, während es vorher zuerst noch einmal nach der anderen zuckte. Vielfach ist dieser Punkt nicht zu fassen. Man nimmt dann den, an dem das Elektrometer vor dem dauernden Ausschlag nach der einen Seite, noch vorerst um einen Teilstrich nach der anderen ausschlug. Dieser Punkt ist immer zu fassen. Der Fehler, den man dadurch in der Zeitbestimmung macht, ist kleiner als $^1/_2$ Sekunde. Derartig kleine Zeitbeträge sind mit einer guten Rennuhr, die $^1/_5$ Sekunde abzulesen gestattet, noch genau zu messen. In gleicher Weise sucht man den Wert für die 3., 5., 10., 15., 30., 45. und 60. Sekunde und von da von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Minute bis zu 15 Minuten. Auch macht es keinerlei Schwierigkeiten, geleitet durch eine Sekundenuhr im Sekundentakt zu zählen mit einem Fehler von höchstens $\pm$ $^1/_2$ Sekunde. So sind die später gegebenen Werte gewonnen. Die Verwendung eines Metronoms ist ebenfalls zweckmässig.

Bequemer ist es, sich auf der Messbrücke einen bestimmten Wert einzustellen und nun mit einer Rennuhr die Zeit zu bestimmen, bei der der Meniskus im Elektrometer durch den Nullstrich der Skala geht. Man erhält sehr gut übereinstimmende Werte, wenn man darauf achtet, den Meniskus durch vorsichtiges Tasten mit dem Schlüssel stets einen bestimmten Betrag z. B. 2^0 unter dem 0^0 zu halten. Ist der Ausschlag aber unregelmässig oder sehr gross geworden, so schwanken die abgelesenen Zeitwerte. 1—2 Minuten nach Stromschluss wird die Bewegung ruhiger, so dass man dann fast völlig übereinstimmende Werte erhält; schliesslich nach der 5. bis 10. Minute, je nach der Höhe der Spannung, ändern sich die Ablesungen in 1—2 Minuten nur noch um wenige 0,1 mm der Messbrücke. Daher werden die Werte nach der ersten oder zweiten Minute im dauernden Stromschluss nacheinander bestimmt, nicht mehr durch Einzeltastung immer vom Anfangspotential aus. Jede Zahl ist das Mittel aus drei übereinstimmenden Ablesungen. Durch geeignete Umschalter, Wippen u. s. w. hat man von der 3. bis 5. Minute an die Möglichkeit, immer gleichzeitig mit der Messung einer Reihe, z. B. des Kathodenpotentials die Werte der anderen Reihen, also Anodenpotential, Klemmspannung und Differenz der Normalelektroden mit zu messen, indem man die Schaltungen ändert und alle $^1/_4$ Minute eine Ablesung macht. Schliesslich misst man gesondert die Entwicklung der Stromstärke. Sind so unter Einhaltung der zur Wiedererlangung des Anfangspotentiales jedesmal nötigen Pausen alle Reihen durchgemessen, so kommutiert man den Strom und misst die ganzen Reihen nochmals durch. Man ist dann in der Lage, zufällige Einflüsse der Elektroden oder einen Einfluss der Strömung des Elektrolyten[1]) festzustellen. Letzteren Einfluss konnte ich nicht sicher nachweisen, jedenfalls nicht unterhalb des Zersetzungspunktes, doch sind die Reihen noch nicht zahlreich genug, um ein abschliessendes Urteil zu gestatten.

In der Art ausgeführt erfordert die Messung einer Stufe der zugeschalteten elektromotorischen Kraft einen Tag; man gewinnt dabei etwa 125—150 Durchschnittszahlen aus mindestens drei Messungen, — die orientierenden Tastversuche nicht gerechnet —, und kann daraus die Zeitkurven mit Sicherheit festlegen. Es folgt ohne weiteres, dass die Arbeit nicht schnell zu fördern ist, aber die sämtlichen

1) Bosi, Il nuovo Cim. (4) 5 (1897), 249—266; Zeitschr. f. Elektrochem. IV (1897), 95.

Messungen sind unter gleichen Bedingungen gewonnen, kontrollieren einander und gestatten einen guten Einblick in die einschlägigen Verhältnisse.

Erst nach längerer Zeit und einigen Tausenden von Ablesungen erlangt man die Fertigkeit, derartige Beobachtungsreihen hintereinander sicher zu erledigen. Am zeitraubendsten ist das Abwarten des „Anfangspotentiales."

Es ist natürlich notwendig, eine so komplizierte Methode in allen Teilen erst genau zu kontrollieren. Hierzu wählte ich Messungen an Kupfersulfatlösungen, da mir kein brauchbares Metallsalz mit einwertigem Anion und Kation vorzuliegen schien. Das Silbernitrat ist ungeeignet, sowohl wegen des „Fällungsdruckes" des Silbers, der bewirkt, dass es sich schon bei minimalen Strömen ausscheidet, als auch wegen der Neigung des NO'_3-Ions zu Nebenreaktionen. Bei Kupfersulfat hat man dagegen übersichtlichere Verhältnisse.

Man hat an Ionen in der verwendeten $^1/_{10}$ mol. Lösung:

$$SO_4'', \; HSO_4', \; OH', \; Cu^{\cdot\cdot}, \; Cu^{\cdot}, \; H^{\cdot},$$

davon OH' und $H^{\cdot}$ in geringem Betrage. Säuert man an — (die betreffenden Lösungen wurden mit Schwefelsäure $^1/_{1000}$ — $^1/_{100\,000}$ mol. gemacht) —, so hat $H^{\cdot}$ eine bestimmte Konzentration. An der Anode wird nur Sauerstoff auftreten können; Reaktionen ausserhalb der Grenzschicht können infolge der schnellen Strömung des Elektrolyten nur entfernt von der Elektrode stattfinden. Dieser Sauerstoff kann von der letzteren occludiert werden, oder $Cu^{\cdot}$ zu $Cu^{\cdot\cdot}$, bezw. $2\,H^{\cdot}$ zu H_2O oxydieren, oder als O_2 entweichen. An der Kathode kommt $H^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot}$ in Betracht. Davon kann $H^{\cdot}$ occludiert werden, $Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$ bezw. Cu reduzieren oder als H_2 entweichen. Nimmt man an, dass an den Elektroden die Occlusion von Gas, z. B. entladenem $H^{\cdot}=H$, zuerst stattfindet, so wird eine Kurve, welche die Entwicklung der Einzelpotentiale mit Steigerung der Klemmspannung, d. h. der angeschalteten elektromotorischen Kraft veranschaulicht, also $\frac{d\pi}{d\varepsilon}$, solange eine gerade Linie sein, als nur dieser Vorgang an der Elektrode stattfindet. Erfolgt ein neuer Vorgang, so ändert sich die Richtung der Kurve und man kann die Art desselben daraus ententnehmen, ob $\frac{d\pi}{d\varepsilon}$ wächst oder abnimmt. Dies veranschaulicht die Skizze Figur 6 (nach Herrn Luther):

Steigt die kathodische Kurve nach der negativen Seite, so werden mehr Ionen aus dem Elekrolyten abgeschieden, fällt sie da-

gegen und neigt sich also zur positven Seite, so werden Ionen verbraucht, d. h. es findet Depolarisation statt, und wenn die Elektrode aus einem Gas occludierenden Metall besteht, so wird die Konzentration in derselben vermindert. Anodisch gilt entsprechend das umgekehrte.

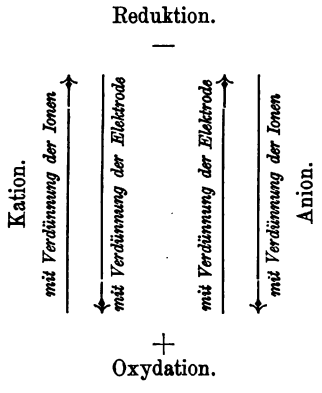


Fig. 6.

Es ist das ein wertvoller Fingerzeig, um sich über die Richtung zu orientieren, nach der man die bei der Elektrolyse entstehenden Produkte zu suchen hat.

Wenn man in die gewählte Lösung von Kupfersulfat zwei gleiche Platinelektroden eintaucht, so zeigen beide eine bestimmte, aber natürlich gleiche Potentialdifferenz gegen die Lösung. Dieselbe betrage $-x$ Volt. Wird nun eine elektromotorische Kraft an die Elektroden gelegt, so wird die Anode positiv, die Kathode negativ polarisiert und nach der Zeit t werden die entsprechenden Potentiale P_a und P_k erreicht sein. Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem ein, in dem die Elektrodenpotentiale Ordinaten, die zugehörigen Zeiten Abscissen sind, und wurde zur Zeit b bei dem Anfangspotential a der Strom geschlossen, so sind Kurven der gezeichneten Form (Fig. 7) zu erwarten, da man ja weiss, dass der Endzustand nach einem schnellen Stromstoss allmählich erreicht wird und der Ausgangspunkt für beide Kurven der gleiche ist.

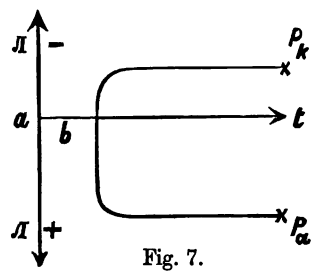


Fig. 7.

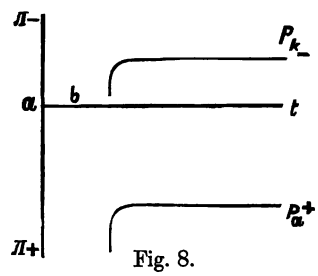


Fig. 8.

Als ich aber den Verlauf mass, erhielt ich zu meiner Überraschung keine divergierenden, sondern parallele Kurven der Form (Fig. 8), trotzdem doch zur Zeit b beide Elektroden das gleiche Potential a besessen hatten! Die Sache klärte sich dahin auf, dass ja in dem lufthaltigen Elektrolyten beide Elektroden mit Sauerstoff gesättigt sind. Werden nun elektrolytisch an die Anode OH'-, d. h. Sauerstoffionen geführt, so wird hier lediglich die Konzentration der Ionen in der Elektrode

gesteigert, es findet also sogleich ein schneller Anstieg des Potentialwertes statt. Die an der Kathode anlangenden H'-Ionen aber finden die Elektrode mit Sauerstoff beladen, und daher ändert sich der Wert der Kathode solange nicht, als Sauerstoff vorhanden ist, bezw. aus dem Innern des Metalles zur Oberfläche hinströmt. Erst, wenn aller Sauerstoff verbraucht ist, kann hier die Ausbildung des kathodischen Potentials beginnen. Da nun die Summe der Potentiale stets der Klemmspannung entsprechen muss, hat genau wie bei dem Glaser-Boseschen Verfahren die ganze Änderung inzwischen nur an der Anode statt gefunden; diese ist in ihrem Werte gewissermaassen „übergeschossen" und muss nun entsprechend der Ausbildung des Kathodenpotentiales zurückgehen auf den durch die Klemmspannung geforderten Betrag.

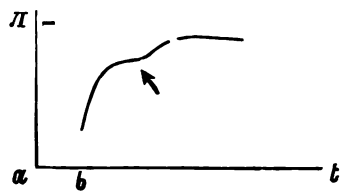


Fig. 9.

Untersucht man die Krümmung der Kurven genauer, so bemerkt man, dass beide sich nicht gleichmässig biegen, sondern eine Schwankung zeigen, im übertriebenen Maasse gezeichnet etwa wie Fig. 9. Auch diese erklärt sich aus der Occlusion der Gase und man hat die Kurven folgendermaassen aufzulösen (Fig. 10). Wird im Zeitmoment b der Strom geschlossen, so bleibt während der Zeit $\triangle t_1$, die Kathode auf dem „Anfangspotential", während die Anode bis p ansteigt; nach $\triangle t_1$ beginnt, nachdem der Sauerstoff verbraucht ist, der kathodische Anstieg mit entsprechendem anodischem Abfall in der Zeit $\triangle t_2$. Dabei muss die Anode offenbar von dem schon occludierten Gase abgeben; der rapide Anstieg der Kathode erleidet daher eine Verzögerung, weil diese Abgabe an den Elektrolyten in der Umgebung der Anode, die ja fortgesetzt an OH'-Ionen, d. h. Sauerstoff durch die Elektrolyse selbst angereichert wird, einen gewissen Widerstand findet und daher der Ausgleich eine gewisse Zeit $\triangle t_3$ braucht. Erst dann gehen beide Kurven, weil ein Gleichgewicht eingetreten ist, gleichmässig in die Asymptote über. Da die Vorgänge sich nun äusserst schnell abspielen, in Bruchteilen einer

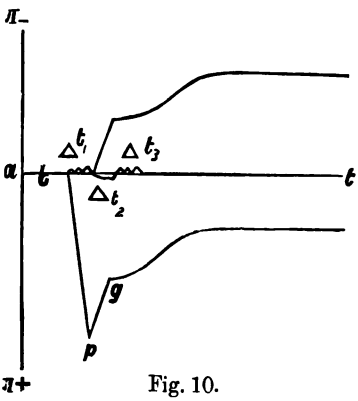


Fig. 10.

Sekunde, so kann man den Kurventeil bp der Zeit $\triangle t_1$ nach dieser Methode nicht messen, sondern der erste Wert, den man erhält, liegt schon auf dem Teil für $\triangle t_2$ von p nach g.

War diese Deutung richtig, so mussten die Kurven gerade umgekehrt verlaufen, wenn man die Elektroden mit Wasserstoff sättigte! Dann musste die Anode nachhinken und die Kathode musste, und zwar entsprechend der grösseren Occlusionsfähigkeit für H, also längerer Dauer von $\triangle t_1$, sehr viel mehr überschiessen; auch der Vorgang in der Zeit $\triangle t_3$ musste deutlicher hervortreten. Beides war auch der Fall. In den hier wiedergegebenen Messungen benutzte ich relativ starke Ströme. Ich habe sie später abgeschwächt, indem ich den Widerstand des primären Stromkreises von dauernd ca. 850 Ω auf ca. 2500 Ω erhöhte. Dabei ziehen sich die Kurven natürlich nach t in die Länge und die geschilderten Vorgänge lassen sich genau verfolgen.

Die erläuterten Verhältnisse dürften geeignet sein, einige Sonderbarkeiten in den Kurven zu erklären, die nach der Glaser-Boseschen Methode gewonnen sind.

Man kann in dieser Weise lufthaltige, oder mit Sauerstoff gesättigte Kupfersulfatlösungen auch dann untersuchen, wenn sie neutral gegen Tropaeolin sind. Da keine Konzentrationsänderungen an den Elektroden stattfinden, ist hier offenbar auch der neutrale Zustand definiert, solange kein Kupfer abgeschieden wird. Will man dagegen oberhalb des Zersetzungspunktes längere Zeit messen, so ist es nötig, den Elektrolyten in Bezug auf H·-Ionen zu definieren, indem man ihn mit bekannten Mengen Schwefelsäure ansäuert, z. B. $^1/_{10000}$ n macht. In Wasserstoff gesättigter Lösung scheidet sich an den Platinelektroden von selbst Kupfer ab, auch wenn die Lösung $^1/_{1000}$ n an Säure ist. Es gelingt zwar bei polierten Elektroden, wenn sie zuerst anodisch polarisiert wurden, also Cu-frei waren, einige Zeit hindurch Messungen zu erzielen, die auf reine Platinelektroden deuten. Plötzlich aber ändern sich die Werte und das „Anfangspotential" zeigt, dass Kupfer abgeschieden wurde, dessen Menge sich dann unaufhaltsam bis zu einem gewissen Betrage vermehrt. Die Abscheidung erfolgt an rauhen Elektroden leichter als an sorgfältig polierten. Eine Fortsetzung dieser sehr zeitraubenden Bemühungen an reinen Elektroden hat keinen Wert. Dagegen ist zu untersuchen, ob sich die mit Kupfer derart überzogenen Platinelektroden ebenso verhalten, wie solche aus massivem Kupfer.

Die Kurven, die man für steigende elektromotorische Kräfte nacheinander erhält und die also für jede zugeschaltete elektromo-

torische Kraft die zeitliche Ausbildung der Elektropotentiale veranschaulichen, gehen alle etwa nach der fünften Minute in die Asymptote über, d. h. die Werte ändern sich nur noch wenig. Greift man alle Werte für die fünfte Minute heraus und stellt sie in einem Koodordinatensystem als $\frac{d\pi}{d\varepsilon}$ zusammen, so müssen sie die gewohnte Kurve der Zersetzungsspannung ergeben. An diese Werte für die fünfte Minute kann man dann die jeweils gefundenen entsprechenden Zeitkurven anlegen[1]), und erhält so ein System nach der zugeschalteten elektromotorischen Kraft geordneter Kurven, denen man ohne weiteres die Kurve der Zersetzungsspannung für jede beliebige Zeit entnehmen kann, wenn man die Werte für die beabsichtigte Zeit verbindet, wie es in Figur 11 für die Kathode skizziert ist. Die Werte der fünften Minute sind eingetragen und an diese die Zeitkurven angeschlossen. Man kann auch ein System von drei aufeinander senkrechten Achsen anwenden auf denen man π, ε und t aufträgt, und erhält dann ein Raummodell.

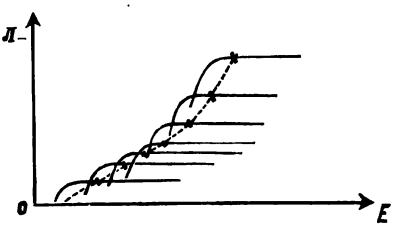


Fig. 11.

Nach denselben Gesichtspunkten gewinnt man die Kurven, welche die Änderung der Klemmspannung, der Stromstärke und der Potentialdifferenz zwischen den Normalelektroden — (diese bedingt durch den Potentialabfall im Elektrolyten) — mit der Zeit darstellen.

Die im folgenden mitgeteilten Tabellen geben nur die Versuche, die zur endgültigen Orientierung über die Verhältnisse nach zahlreichen Vorversuchen gemacht wurden. Die weiter vorgenommenen genaueren Versuche sollen erst nach Abschluss weiterer Messungen mitgeteilt werden. Sie gehören zu der Detailarbeit, die nun mit dem eingehenden Studium der einzelnen Metalle und Lösungen beginnen muss. Hier war ja nur beabsichtigt, einen allgemeinen Überblick über das ganze Gebiet zu geben.

Die Tabellen enthalten Messungen 1. an lufthaltiger und 2. an mit Wasserstoff gesättigter $^1/_{10}$ mol. Kupfersulfatlösung. In denselben sind die Ablesungen der Messbrücke in Centimetern angegeben, daraus

1) In den beigegebenen Kurventafeln wurden die einzelnen „Stufen" auf den ersten „gefangenen" Wert bezgl. der elektromotorischen Kraft orientiert, doch ist das eben empfohlene Verfahren besser, weil der erste Wert unsicher, derjenige der fünften Minute dagegen sehr sicher ist.

und mit der elektromotorischen Kraft der Stromquelle ist die Spannung in Volts berechnet und durch Berücksichtigung der $^1/_{10}$-Normalelektrode — zu 0,617 gerechnet — sind die Einzelpotentiale erhalten worden. Deren Differenz $p_A - p_K$ wurde mit der Klemmspannung verglichen. Die Zahlen sind auf Millivolts abgerundet, da kein Wert auf besondere Genauigkeit gelegt wurde. Den Reagentien wurde natürlich die nötige Sorgfalt gewidmet. Die Messungen halten sich stets unterhalb des Zersetzungspunktes, da nur hier beide Elektroden aus Platin bestehen, oberhalb desselben aber die Kathode zu Kupfer wird. Vorerst war aber die Herstellung möglichst wenig komplizierter Verhältnisse im Elektrolyten und deren allseitiges Studium erwünscht.

Die beigegebenen Kurven stellen die Ergebnisse der Messungen vor. Dieselben werden erst dann recht deutlich, wenn man die Zahlen im Millivolts aufträgt, d. h. 1 mv = 1 mm und auch für die Zeit einen reichlichen Maasstab nimmt, z. B. 1 Sek. = 1 mm, weil nur dann die Verhältnisse der ersten 2 — 3 Minuten augenfällig werden. Solche nach Quadratmetern messende Kurventafeln kann man aber nicht gut publizieren. Die Darstellung der Krümmung in grösserem Maasstabe ist für die späteren genaueren Messungen vorgesehen, da die anderen Teile fast geradlinig verlaufen.

Eine eingehende Diskussion der Kurven mag aus denselben Gründen auf später verschoben und nur einiges hervorgehoben werden.

Der parallele Verlauf beider Kurven, sowie die Möglichkeit, in wasserstoffgesättigter Lösung einen längeren Teil des Kurvenanfangs zu realisieren, entspricht dem früher Erörterten. Auf beiden Tafeln bemerkt man den vorwiegenden Einfluss des Kathodenvorganges, wo der Wert „überschiesst", während die Anode „nachhinkt". Auf Tafel I bemerkt man, dass die Kurven nach der 2. Stufe ($\varepsilon > 0{,}40$ v) „umklappen". Diese immer beobachtete Erscheinung, die anfangs sehr rätselhaft war, zeigt deutlich den Einfluss des Elektrodenmaterials bei derartigen Messungen. Der in der Lösung ja nur spärlich unter $^1/_5$ Atmosphäre Druck vertretene Sauerstoff ist auch nur in geringem Maasse in den Elektroden gelöst. Bei schwachen Strömen ist daher der Einfluss an der Kathode noch messbar, bei stärkeren aber werden gleich soviel H·-Ionen herangeführt, dass deren Einfluss die Depolarisation überwiegt; es ist das ein analoger Fall, wie die von den Herren Glaser und Bose bemerkten, in denen ihre grosse Anode ihren Wert nicht beibehielt. Der hier nur in zwei Stufen erhaltene Vorgang wird deutlich, sobald man in einer mit Sauerstoff gesättigten Lösung arbeitet, in der dieser ja unter dem Druck einer ganzen

Atmosphäre steht. Bestimmend für das Ganze ist die verschiedene Absorptionsfähigkeit des Platins für O und H. Der Kathodenvorgang tritt in den Kurven deutlich hervor. In lufthaltiger Lösung sind die „Stufenabstände" bei $\varepsilon = 0{,}6 - 1{,}0$ v klein, vorher und nachher grösser und die Zersetzungkurve deutet auf einen Verbrauch von Ionen. Noch mehr tritt das in der wasserstoffgesättigten Lösung hervor, wo die Erscheinung schon bei $\varepsilon = 0{,}40$ einsetzt. Man könnte diesen Kurventeil durch den Vorgang $Cu^{\cdot\cdot} + (\varepsilon^-) = Cu^{\cdot}$ deuten. Es scheint aber fraglich, ob das richtig ist. Denn dann würden ja neben den $H^{\cdot}$-Ionen: $H^{\cdot} + (\varepsilon^-) = H$ noch $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen entladen werden und die Stufen müssten weiter auseinanderrücken, wie es bei $\varepsilon > 1{,}00$ v in beiden Tafeln geschieht; in letzterem Falle scheint in der That der genannte Vorgang einzusetzen. Vorher aber muss man wohl eine direkte Wirkung des an der Elektrode entladenen und wegdiffundierenden Wasserstoffes annehmen, die nach der Gleichung eintritt: $H + Cu^{\cdot\cdot} = H^{\cdot} + Cu^{\cdot}$, d. h. dieser Vorgang erfolgt unter diesen Umständen leichter, als eine weitere Occlusion von H.

Die Stufenabstände der Anodenkurven sind in lufthaltiger Lösung nicht ganz proportional, was in einer sauerstoffgesättigten noch stärker hervortritt. In der mit Wasserstoff gesättigten sind sie bei $\varepsilon = 0{,}4 - 1{,}00$ v ganz gleich gross und von $0{,}2 - 0{,}4$ v nur wenig kleiner. Hier scheint also bis 1,0 v ein einziger proportional ε verlaufender Vorgang vorzuliegen. In der lufthaltigen Lösung macht sich zwar eine Zunahme der Abstände geltend bis 1,0 v, doch ist es nicht angezeigt, daraus Schlüsse zu ziehen, bevor weitere eingehendere Messungen vorliegen, die gestatten, den Deutungen sicherere Unterlagen zu geben.

Was nun den Wert der Methode angeht, so liegt er darin, dass in der That eine weitere Zergliederung des Elektrodenvorganges erreicht worden ist. Die Umgebung der Elektrode ist definiert; es ist der unveränderte Elektrolyt, der vorliegt. Dabei wurde festgestellt, welch bedeutenden Einfluss auf das Resultat die im Elektrolyten absorbierten Gase haben. Die Temperatur kann leicht gleichförmig gemacht werden. Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten sind ohne Einfluss, sobald eine Minimalgeschwindigkeit überschritten ist. Somit sind äussere Störungen fern gehalten und der Vorgang in der Grenzschicht tritt rein hervor. Es erhebt sich nun aber die Frage, welche Umstände wirken auf diesen Vorgang ein? Sind auch hier die Versuchsbedingungen klar definiert? Betrachtet man die Kurven, so sind diese in einem Koordinatensystem

in der Ebene dargestellt; sie geben also die Abhängigkeit nur zweier Faktoren voneinander wieder. Die Kurven sind also nur dann der strenge Ausdruck der Messungen, wenn auch bei diesen nur zwei abhängige Grössen in Betracht kommen. Der ganze Vorgang in der Grenzschicht ist einzig bedingt durch die dort vorhandenen Ionen und deren Zahl ist bedingt durch die Strommenge, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurch tritt, d. h. durch die Stromdichte, oder bei gleich grossen Elektroden durch die Stromstärke. Da die zugeschaltete elektromotorische Kraft erhöht wurde, der Widerstand im Stromkreise aber gleich blieb, so hat an sich schon jede Stufe eine andere Stromstärke, als die übrigen; aber auch innerhalb jeder einzelnen Stufe sinkt ja die Stromstärke von einem anfänglichen Betrage bis zum Werte 0. Hier liegt also eine weitere Veränderliche vor! Der erste Einwand liesse sich beseitigen, wenn man durch Veränderung der Flüssigkeitsschicht den Widerstand änderte, so dass jede Stufe bei gleicher Stromstärke gemessen würde. Der andere aber ist nicht zu umgehen, da er in dem Wesen des Vorganges liegt. In gewissem Sinne wird er auch mitgemessen, denn der Anstieg der Polarisation ist offenbar gleichbedeutend mit dem Abfall der Stromstärke und dadurch, dass schliesslich die Stromstärke auf 0 herabsinkt, weil alle vorliegenden Messungen unterhalb des Zersetzungspunktes bleiben, ist in dieser Hinsicht ja Gleichheit erreicht. Will man aber ganz streng vorgehen, so wird man auch die Zeitkurve der Stromstärke berücksichtigen, die man ja leicht genau messen kann, und nun in einem Raummodell auf den drei Achsen die Zeit, die Stromstärke und die Elektrodenpotentiale eintragen. Dann hat man alle drei Funktionen berücksichtigt.

Die Messungen wurden, um den Anschluss an die früheren Arbeiten zu ermöglichen, mit Platinelektroden ausgeführt. Die Art und Weise der Gasabsorption durch Platin kommt daher in die Versuche hinein.[1]) Wie gross dieser Einfluss ist, wird sich am deutlichsten ergeben, wenn man andere Metalle wählt, die nicht so sehr zur Occlusion neigen. Die Löslichkeit der Gase in der Flüssigkeit indessen, die ja daneben in Betracht kommt, ist definiert, einmal indem die Flüssigkeit mit einem Gase gesättigt ist, dann aber, indem die Umgebung der Elektroden immer erneuert wird. So sind die Bedingungen für die Löslichkeit konstant gehalten.

1) Vgl. Macaluso, Polarisation durch gasförmiges und elektrolytisches Chlor und Wasserstoff; G. Wiedemann, Elekricität, 766—770; ferner Helmholtz, ibidem p. 772 f.; Wied. Ann. 11 (1880), 737.

Der Einfluss des Umstandes, der ja auch in der Verbindungskurve der fünften Minute auf den Tafeln zum Ausdruck kommt, dass Depolarisationen eintreten, hier Bildung von Kuprojonen, muss in solchen Lösungen weiter verfolgt werden, bei denen man eine niederere Verbindungsstufe nicht kennt, z. B. Nickelsulfat. Diese Klarlegung ist wichtig zur Beurteilung der Verhältnisse an der anderen Elektrode; denn der grössere oder geringere Zuwachs der Polarisation an dieser Elektrode hängt ja durchaus vom Gange des Zuwachses an der anderen mit ab. Setzt also ein neuer Vorgang an einer Elektrode ein, der eine Richtungsänderung der Kurve des Elektrodenpotentials bedingt, so muss auch die andere Kurve eine gleich grosse Änderung in gleicher Richtung an der entsprechenden Stelle aufweisen, weil ja die Summe beider der Klemmspannung gleich ist. Nimmt der eine Summand also verhältnismässig mehr zu, so muss es der andere um gleich viel weniger, soll die Summe beider wieder einen bestimmten Wert erreichen, und man muss jedesmal sorgfältig untersuchen, welche Elektrode diejenige ist, die die Änderung hervorruft und an welcher dieselbe nur sekundär erscheint.

Eine weitere Frage, die auftritt, ist diejenige nach dem Einfluss der Stromdichte bei ungleichen Elektroden. Dieser Einfluss wird im allgemeinen der sein, dass an der grossen der Vorgang langsamer verläuft, als an der kleinen, letztere also weit früher zur Sättigung u. s. w., d. h. zu einem stationären Zustand gelangt. Von den jedesmal vorliegenden Umständen wird es dann abhängen, ob nun die andere grössere mit der Zeit auch einen derartigen Zustand erreicht und welchen; auch dabei muss der Wert der kleinen Elektrode sich allmählich ändern entsprechend der Änderung an der anderen. Inwieweit die besprochene Methode hier brauchbar bleibt, muss abgewartet werden, da es nicht undenkbar ist, dass bei ungleichgrossen Elektroden sich ein Einfluss der Strömung elektromotorisch wirksam erweist, dem Rechnung zu tragen wäre.

Zur Klärung aller dieser Fragen bedarf es weiterer eingehender Versuche unter steter Variation der Apparatur, wie der sonstigen Bedingungen. Das bisher Gewonnene ist nur ein Schritt nach dem Ziele hin, dem noch viele folgen müssen, bevor es erreicht werden kann; dies ist nur dann zu erwarten, wenn den chemischen Vorgängen sorgfältigste Aufmerksamkeit geschenkt und auf deren Isolierung und genaue Feststellung hingearbeitet wird.

I. Messungen an lufthaltiger $^1/_{10}$-$CuSO_4$ Lösung.

Akkum. = 2,010 V. Platinelektroden, Anfangspotential = 0,862 V. Temp. 21° C.
Brücke II eingestellt = 10 cm.

Zeit	Klemmspannung		Anodenpotential			Kathodenpotential			P·A — P·K	△ gegen Klemmspg.	Galvanom. Ausschlag	△ d. Norm.-Elektroden	Bemerkungen
Min.	cm	V.	cm	V.	P·A	cm	V.	P·K	V.	mv		cm	
0	9,97	0,200	18.16	0,365	0,982	8,04	0,160	0,779	0,203	+ 3	0,3°	∠0,01	Die $^1/_{10}$n-Elektrode zu 0,617 V. gerechnet.
$^1/_4$			17,76	,57	,74	7,75	,156	,3	,1	+ 1			
$^1/_2$			,61	,4	,1	,45	,52	,767	,4	+ 4	bis		
$^3/_4$			,46	,1	,68	,35	,48	,5	,3	+ 3			
1			,45	,0	,7	,30	,7	,4	„	„	0,0°		
$1^1/_2$			,38	0,349	,6	—	—	—	—	—			
2			,37	„	„	,20	0,145	,2	,4	+ 4			
$2^1/_2$			,36	„	„	,27	,6	,3	,3	+ 3			
3			,35	,8	0,965	,23	,5	,2	„	„			
$3^1/_2$			,34	„	„	,17	,4	,1	,4	+ 4			
4			—	—	—	,16	„	„	„	„			
$4^1/_2$			,31	„	„	„	„	„	„	„			
5			„	„	„	„	„	„	„	„			
$5^1/_2$			—	—	—	„	„	„	„	„			
6			17.28	0,347	0,964	7,15	0,143	0,760	„	„			
$6^1/_2$			„	„	„	„	„	„	„	„			
7			„	„	„	„	„	„	„	„			
⋮			⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮			
10			17,28	0,347	0,964	7,15	0,143	0,760	0,204	+ 4			

Akkum. I = 2,009 V. Brücke II = 20 cm.

0	20,04	0,403	25,30	0,508	1,125	5,50	0,110	0,727	0,398	— 5	0,5°	0,05	
$^1/_4$			,10	,4	,1	,15	,03	,20	0,401	— 2			
$^1/_2$			,05	,3	,0	,00	,00	,17	,3	± 0	bis	bis	
$^3/_4$			,00	,2	,19	4,95	0,099	,6	„	„			
1			24,96	,1	,8	—	—	—	—	—	0,1°	0,01	
$1^1/_2$			,5	„	„	,85	,7	,4	,4	+ 1			
2			„	„	„	„	„	„	„	„			
$2^1/_2$			„	„	„	,82	,6	,3	,5	+ 2			
3			„	„	„	„	„	„	„	„			
$3^1/_2$			,2	„	„	„	„	„	„	„			
4			„	„	„	„	„	„	„	„			
$4^1/_2$			„	„	„	,80	„	„	„	„			
5			„	„	„	„	„	„	„	„			
$5^1/_2$			„	„	„	„	„	„	„	„			
6			,1	0,500	,7	„	„	„	,4	+ 1			
$6^1/_2$			„	„	„	„	„	„	„	„			
7			„	„	„	„	„	„	„	„			
$7^1/_2$			,0	„	„	„	„	„	„	„			
8			„	„	„	„	„	„	„	„			
$8^1/_2$			„	„	„	„	„	„	„	„			
9			,5	,1	1,118	„	„	„	,5	+ 2			
$9^1/_2$			„	„	„	„	„	„	„	„			
10			24,95	0,501	1,118	4,80	0,096	0,713	0,405	„			

Akkum. I = 2,005 V. Platinelektroden = 0,859 V. Temp. 21° C.
Brücke II = 30 cm.

Zeit	Klemmspannung		Anodenpotential			Kathodenpotential			p·A −p·K	△ gegen Klemmspg.	Galvanom. Ausschlag	△d. Norm.-Elektroden	Bemerkungen
Min.	cm	V.	cm	V.	p·A	cm	V.	p·K	V.	mv		cm	
0	30,84	0,618	32,64	0,654	1,271	2.95	0,059	0,676	0,595	— 23	1,4°	0,6	
1/8			—	—	—	2,50	, 50	, 67	—	—		5″0,2	
1/4			33,14	0,664	1.281	2,95	, 59	, 76	0,605	— 13		10″0,15	
1/2			,27	, 7	, 4	3,05	, 61	, 8	, 6	— 12	bis	15″0,10	
3/4			,33	, 8	, 5	,15	, 3	, 80	, 5	— 13		30″ „	
1			,35	„	„	,20	, 4	, 1	, 4	— 14	0,3°	35″ „	
1 1/2			,39	, 9	, 6	,27	, 5	, 2	„	„		60″ „	
2			,44	, 70	, 7	,28	„	„	, 5	— 13			
2 1/2			„	„	„	,30	, 6	, 3	, 4	— 14			
3			„	„	„	,32	„	„	„	„			
3 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
4			,46	„	„	„	„	„	„	„			
4 1/2			,48	, 1	, 8	„	„	„	, 5	— 13			
5			„	„	„	,33	„	„	„	„			
5 1/2			,49	„	„	„	„	„	„	„			
6			„	„	„	,34	, 7	, 4	, 4	— 14			
6 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
7			„	„	„	„	„	„	„	„			
7 1/2			„	„	„	,35	„	„	„	„			
8			,47	„	„	„	„	„	„	„			
8 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
9			,48	„	„	,38	„	„	„	„			
9 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
10			33,49	0,671	1,288	3,38	0,067	0,684	0,604	— 14			

Brücke II = 40 cm.

0	40,34	0,809	39,29	0,787	1,404	1,60	0,032	0,649	0,765	— 44	2,8°	0,95	
1/4			42,91	,860	1,477	2.60	0,052	0,669	0,808	— 1		5″0,30	
1/2			43,04	, 3	, 80	2,72	, 4	, 71	, 9	± 0	bis	10″0,20	
3/4			,07	, 4	, 1	,80	, 6	, 3	, 8	— 1		15″0,15	
1	40,37	0,8094	,09	„	„	,81	„	„	„	„	0,5°	30″0,12	
1 1/2			,12	, 5	, 2	,82	, 7	, 4	„	„		45″ „	
2			,14	„	„	„	„	„	„	„		60″ „	
2 1/2			„	„	„	,83	„	„	„	„			
3			„	„	„	„	„	„	„	„			
3 1/2			,15	„	„	,84	„	„	„	„			
4			„	„	„	„	„	„	„	„			
4 1/2			„	„	„	,86	„	„	„	„			
5			„	„	„	„	„	„	„	„			
5 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
6			„	„	„	,87	„	„	„	„			
6 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
7			„	„	„	„	„	„	„	„			
7 1/2			,16	, 6	, 3	„	„	„	0,809	± 0			
8			,17	„	„	,88	, 8	, 5	, 8	— 1			
8 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
9			„	„	„	,89	„	„	„	„			
9 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
10			43,17	0,866	1,483	2,89	0,058	0,675	0,808	— 1			

Akkum. I = 2,006 V. Platinelektroden = 0,856 V. Temp. 21° C.
Brücke II = 50 cm.

Zeit Min.	Klemmspannung cm	Klemmspannung V.	Anodenpotential cm	Anodenpotential V.	Anodenpotential p·A	Kathodenpotential cm	Kathodenpotential V.	Kathodenpotential p·K	p·A −p·K V.	△ gegen Klemmspg. mv	Galvanom. Ausschlag	△d. Norm.-Elektroden cm	Bemerkungen
0	50,50	1,013	48,56	0,974	1,591	0,30	0,006	0,623	0,968	— 45	2,2°	1,3	
1/4	50,61	1,015	52,52	1,053	1,670	1,95	0,039	0,656	1,014	— 1		1″ 0,7	
1/2	"	"	"	"	"	,98	"	"	"	"	bis	3″ 0,4	
3/4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		5″ 0,3	
1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0,5°	10″ 0,2	
1 1/2			52,55	1,054	1,671	2,00	0,040	, 7	"	"		15″ 0,2	
2			,57	"	"	"	"	"	"	"		60″ 0,1	
2 1/2			,59	"	"	,01	"	"	"	"			
3			,60	, 5	, 2	"	"	"	, 5	± 0			
3 1/2			,61	"	"	,02	"	"	"	"			
4			"	"	"	,03	"	"	"	"			
4 1/2			—	—	—	,05	, 1	, 8	, 4	— 1			
5			,65	, 6	, 3	"	"	"	, 5	± 0			
5 1/2			,67	"	"	,06	"	"	"	"			
6			"	"	"	,07	"	"	"	"			
6 1/2			"	"	"	"	"	"	"	"			
7			"	"	"	,08	, 2	, 9	, 4	— 1			
7 1/2			—	"	"	"	"	"	"	"			
8			,69	, 7	, 4	,09	"	"	, 5	± 0			
8 1/2			"	"	"	,10	"	"	"	"			
9			"	"	"	"	"	"	"	"			
9 1/2			,70	"	"	"	"	"	"	"			
10			52,70	1,057	1,674	2,10	0,042	0,659	1,015	± 0			

Akkum. I = 2,011 V. Platinelektroden = 0,846 V. Temp. 18° C.
Brücke II = 50 cm.

0	50,31	1,012	50,02	1,006	1,623	0,09	0,002	0,619	1,004	— 8	?	?	Wiederholung der vorigen Messung nach 19 Tagen und längerem Durchleiten von Luft durch die Lösung.
1/4	50,45	1,014	52,82	, 62	, 79	2,35	0,047	0,664	1,015	+ 1			
1/2			,99	, 5	, 82	,45	, 9	, 6	, 6	+ 2			
3/4			53,10	, 8	, 5	,50	, 50	, 7	, 8	+ 4			
1			,21	, 70	, 7	,55	, 1	, 8	, 9	+ 5			
1 1/2			,33	, 3	, 90	,68	, 4	, 71	"	"			
2			"	"	"	"	"	"	"	"			
2 1/2			"	"	"	"	"	"	"	"			
3			,38	, 4	, 1	"	"	"	, 20	+ 6			
3 1/2			,43	, 5	, 2	"	"	"	, 1	+ 7			
4			,49	, 6	, 3	,70	"	"	, 2	+ 8			
4 1/2			"	"	"	"	"	"	"	"			
5			"	"	"	"	"	"	"	"			
5 1/2			"	"	"	"	"	"	"	"			
6			"	"	"	"	"	"	"	"			
6 1/2			"	"	"	,72	, 5	, 2	, 1	+ 7			
7			"	"	"	"	"	"	"	"			
7 1/2			,54	, 7	, 4	"	"	"	, 2	+ 8			
8			,60	, 8	, 5	"	"	"	, 3	+ 9			
8 1/2			"	"	"	"	"	"	"	"			
9			"	"	"	,74	"	"	"	"			
9 1/2			,62	"	"	"	"	"	"	"			
10			53,62	1,078	1,695	2,74	0,055	0,672	1,023	+ 9			

Akkum. I = 2,005 V. Platinelektroden = 0,845 V. Temp. 18° C.
Brücke II = 60 cm.

Zeit	Klemmspannung		Anodenpotential			Kathodenpotential			p·A − p·K	△ gegen Klemmspg.	Galvanom. Ausschlag	△ d. Norm.-Elektroden	Bemerkungen
Min.	cm	V.	cm	V.	p·A	cm	V.	p·K	V.	mv		cm	
0	61,50	1,233	57,47	1,152	1,769	−0,60	0,012	0,605	1,164	— 69	3,0°	2,5	Das — -Zeichen in der 7. Kolonne bedeutet, dass die Kathode „zinkischer" geworden ist als die $^1/_{10}$-Normalelektrode.
$^1/_4$			61,37	1,230	1,847	+0,30	0,006	, 23	1,224	— 9	5″1,5°		
$^1/_2$			,45	, 2	, 9	,40	,008	, 5	„	„	15″0,4°		
$^3/_4$			,54	, 4	, 51	,50	,010	, 7	„	„	30″0,3°		
1	„	„	,63	, 6	, 3	,55	, 11	, 8	, 5	— 8	45″ „		
$1^1/_2$			,72	, 7	, 4	,60	, 2	, 9	„	„	60″0,25°		
2			,91	, 41	, 8	,68	, 3	, 30	, 8	— 5			
$2^1/_2$			,94	, 2	, 9	,71	, 4	, 1	„	„			
3			62,00	, 3	, 60	,75	, 5	, 2	„	„			
$3^1/_2$			,05	, 4	, 1	,80	, 6	, 3	„	„			
4			,08	, 5	, 2	,82	„	„	, 9	— 4			
$4^1/_2$			,09	„	„	,85	, 7	, 4	, 8	— 5			
5			„	„	„	„	„	„	„	„			
$5^1/_2$			,11	„	„	,88	, 8	, 5	, 7	— 6			
6			,14	, 6	, 3	,90	„	„	, 8	— 5			
$6^1/_2$			„	„	„	,93	, 9	, 6	, 7	— 6			
7			,16	„	„	„	„	„	„	„			
$7^1/_2$			,18	, 7	4	„	„	„	, 8	— 5			
8			,20	„	„	„	„	„	„	„			
$8^1/_2$			„	„	„	„	„	„	„	„			
9			,23	„	„	,95	„	„	„	„			
$9^1/_2$			„	„	„	,97	„	„	„	„			
10			62,23	1,247	1,864	+0,95	0,019	0,636	1,228	— 5			

Akkum. I = 2,005 V. Platinelektroden = 0,845 V. Temp. 18° C.
Brücke II = 70 cm.

0	70,32	1,410	61,89	1,241	1,858	−2,89	0,057	0,560	1,298	—112	?	4,1	Bezgl. des — -Zeichens vgl. oben.
$^1/_4$			65,45	1,312	1,929	−2,40	, 48	, 9	1,360	— 50		5″2,6	
$^1/_2$			„	„	„	,36	, 7	, 70	, 59	— 51		15″2,5	
$^3/_4$			„	„	„	,35	„	„	„	„		30″ „	
1			„	„	„	„	„	„	„	„	11,9°	45″ „	
$1^1/_2$			„	„	„	„	„	„	„	„		60″ „	
2			„	„	„	„	„	„	„	„			
$2^1/_2$			65,40	1,311	1,928	,38	, 8	, 69	„	„			
3			,37	, 10	, 7	,40	„	„	, 8	— 52			
$3^1/_2$			,26	, 08	, 5	, 1	„	„	, 6	— 54			
4			,28	„	„	, 4	, 9	, 8	, 7	— 53			
$4^1/_2$			,30	, 09	, 6	, 9	, 50	, 7	, 9	— 51			
5			„	„	„	,50	„	„	„	„			
$5^1/_2$			,26	, 08	, 5	, 1	„	„	, 8	— 52			
6			,24	„	„	, 5	, 1	, 6	, 9	— 51			
$6^1/_2$			—	—	—	, 9	, 2	, 5	, 60	— 50			
7			,22	„	„	,60	„	„	„	„			
$7^1/_2$			—	—	—	„	„	„	„	„			
8			,16	, 07	, 4	,63	, 3	, 4	„	„			
$8^1/_2$			,17	„	„	,66	„	„	„	„			
9			„	„	„	,68	, 4	, 3	, 61	— 49			
$9^1/_2$			,15	, 06	, 3	,70	„	„	, 60	— 50			
10			,13	„	„	, 2	„	„	„	„			
$10^1/_2$			„	„	„	, 3	0,055	, 2	, 61	— 49			
11			65,11	1,305	1,922	−2,76	0,055	0,562	1,360	— 50			

Akkum. I = 2,004 V. Platinelektroden = 0,853 V. Temp. 20° C. Brücke II = 80 cm.

Zeit	Klemmspannung		Anodenpotential			Kathodenpotential			$p_A - p_K$	△ gegen Klemmspg.	Galvanom. Ausschlag	△ d. Norm.-Elektroden	Bemerkungen
Min.	cm	V.	cm	V.	p_A	cm	V.	p_K	V.	mv		cm	
0	80,05	1,604	65,64	1,315	1,932	−14,44	−0,289	0,328	1,604	± 0	37,5°	30.—	Auf der Kathode ist Kupfer abgeschieden.
1/4			67,38	,350	,67	− 5,82	−0,116	0,501	1,466	−140		5″6,80	
1/2			67,52	,53	,70	—	—	—	—	—		15″6,10	
3/4			,43	,1	,68	− 5,89	−0,118	0,499	,69	−131		30″6,00	
1	80,16	1,606	,41	„	„	,95	,9	,8	,70	−136	28,0°	45″ „	Bzgl. des — - Zeichens vgl. vorige Seite.
1 1/2			,52	,3	,70	− 6,01	,20	,7	,73	−133		60″ „	
2			,57	,4	,1	,08	,1	,6	,5	−131			
2 1/2			„	„	„	,17	,3	,4	,7	−129			
3			,52	,3	,0	,26	,5	,2	,8	−128			
3 1/2			,49	,2	,69	,36	,7	,0	,9	−127			
4			,48	„	„	,45	,9	,88	,81	−125			
4 1/2			,46	,1	,68	,51	,30	,7	„	„			
5			—	—	—	,56	,1	,6	—	—			
5 1/2			—	—	—	—	—	—	—	—			
6			,37	,0	,67	,66	,3	,4	,3	−123			
6 1/2			„	„	„	,71	,4	,3	,4	−122			
7			„	„	„	,74	,5	,2	,5	−121			
7 1/2			„	„	„	,76	„	„	„	„			
8			,35	,49	,6	„	„	„	,4	−122			
8 1/2			„	„	„	,78	,6	,1	,5	−121			
9			,32	„	„	,81	„	„	„	„			
9 1/2			,29	,48	,5	,83	,7	,0	„	„			
10			67,28	1,348	1,965	− 6,83	−0,137	0,480	1,485	−121			

II. Messungen an 1/10 $CuSO_4$-Lösung, mit H_2 gesättigt.

Akkum. I = 1,999 V. Platinelektroden = 0,729 V. Temp. 20° C. Brücke II = 10 cm.

0	10,43	0,208	10,43	0,208	0,825	1,75	0,035	0,652	0,173	— 35	2,2°	1,80	Durch die Lösung wurde 24 h lang gereinigtes H_2 geleitet, das vorher noch durch eine mit dem Elektrolyten gefüllte Waschflasche strich. Die Elektroden sättigen sich sehr langsam.
10″	,77	,14	—	—	—	5″ 1,50	,30	,47	—	—	—	10″ 1,20	
1/4′	,93	,18	11,58	,31	,48	1,60	,2	,9	0,199	— 19	1,2°	20″ 1,10	
1/2	11,03	,20	,75	,4	,51	,85	,7	,54	,7	— 23	0,5°	30″ 0,09	
3/4	,04	,21	,86	,7	,4	2,05	,41	,8	,6	— 25		—	
1	,5	„	,93	,8	,5	,12	,2	,9	„	„		60″ 0,09	
1 1/2	11,12	0,222	,96	,9	,6	,20	,4	,61	,5	— 27			
2			12,01	,40	,7	,25	,5	,2	„	„			
2 1/2			—	—	—	„	„	„	—	—			
3			—	—	—	,30	,6	,3	—	—			
3 1/2			,08	,1	,8	„	„	„	„	„			
4			,09	,2	,9	„	„	„	,6	— 26			
4 1/2			,12	„	„	„	„	„	„	„			
5			,14	,3	,60	,35	,7	,4	„	„			
5 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
6			—	—	—	,37	„	„	—	—			
6 1/2			,21	,4	,1	,40	,8	,5	„	„			
7			,23	,5	,2	„	„	„	,7	— 25			
7 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
8			,25	„	„	„	„	„	„	„			
8 1/2			,27	„	„	,44	,9	,6	,6	— 26			
9			„	„	„	„	„	„	„	„			
9 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
10			12,28	0,245	0,862	2,44	0,049	0,666	0,196	— 26			

Akkum. I = 2,002 V. Platinelektroden = 0,740 V. Temp. 19 ° C. Brücke II = 20 cm.

Zeit	Klemmspannung		Anodenpotential			Kathodenpotential			$p_A - p_K$	△ gegen Klemmspg.	Galvanom. Ausschlag	△ d. Norm.-Elektroden	Bemerkungen
Min.	cm	V.	cm	V.	p_A	cm	V.	p_K	V.	mv		cm	
0	20,01	0,401	16,05	0,321	0,938	-0,05	−0,001	0,616	0,322	— 79	2,5 °	3,5	Bzgl. des — - Zeichens vgl. vorher.
5″			—	—	—	+0,05	+0,001	0,618	—	—		0,2	
1′			20,76	0,416	1,033	,60	, 12	, 29	0,404	+ 3		0,1	
1/4			21,07	, 22	, 9	,95	, 19	, 36	, 3	+ 2	bis	0,1	
1/2			,16	, 4	, 41	+1,17	, 23	, 40	1	± 0		„	
3/4			,19	„	„	,22	, 4	, 1	, 0	— 1	1,0	„	
1			,29	, 6	, 3	—	—	—	—	—			
1 1/2			,37	, 8	, 5	,32	, 6	, 3	, 2	+ 1			
2			„	„	„	,35	, 7	, 4	, 1	± 0			
2 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
3			„	„	„	„	„	„	„	„			
3 1/2			,39	„	„	„	„	„	„	„			
4			,37	„	„	„	„	„	„	„			
4 1/2			,39	„	„	,40	, 8	, 5	, 0	— 1			
5			„	„	„	„	„	„	„	„			
5 1/2			„	„	„	,35	, 7	, 4	, 1	± 0			
6			„	„	„	„	„	„	„	„			
6 1/2			„	„	„	,40	, 8	, 5	, 0	— 1			
7			,37	„	„	„	„	„	„	„			
7 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
8			„	„	„	„	„	„	„	„			
8 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
9			„	„	„	„	„	„	„	„			
9 1/2			,39	„	„	„	„	„	„	„			
10			21,39	0,428	1,045	+1,40	+0,028	0,645	0,400	— 1			

Akkum. I = 1,998 V. Platinelektroden = 0,738 V. Temp. 21 ° C. Brücke II = 30 cm.

0	30,14	0,602	21,46	0,428	1,045	−2,10	−0,042	0,575	0,470	—132	4,0	6,00	
5″	30,24	0,604	27,52	,550	1,167	—	—	—	0,554	— 50		0,50	
10″	„	„	—	—	—	-0,20	−0,004	0,613	—	—			
1/4	„	„	28,68	, 73	, 90	25″ +0,60	+0,012	, 29	0,561	— 43	bis	0,20	
1/2			29,54	, 90	,207	+0,72	, 14	, 31	0,576	— 28			
3/4			,89	, 7	, 14	+0,95	, 19	, 36	, 8	— 26			
1			30,14	,602	, 9	+1,05	, 21	, 38	, 81	— 23	1,0	0,10	
1 1/2			,59	, 11	, 28	,15	, 3	, 40	, 8	— 16			
2			,74	, 4	, 31	,20	, 4	, 1	, 90	— 14			
2 1/2			,89	, 7	, 4	,26	, 5	, 2	, 2	— 12			
3			,99	, 9	, 6	,28	, 6	, 3	, 3	— 11			
3 1/2			31,09	, 21	, 8	,30	„	„	, 5	— 9			
4			,16	, 3	, 40	„	„	„	, 7	— 7			
4 1/2			—	—	—	„	„	„	—	—			
5			,34	, 6	, 3	,32	„	„	0,600	— 4			
5 1/2			„	„	„	,35	, 7	, 4	0,599	— 5			
6			,39	, 7	, 4	,38	„	„	0,600	— 4			
6 1/2			,42	, 8	, 5	„	„	„	, 1	— 3			
7			,49	, 9	, 6	,40	, 8	, 5	„	„			
7 1/2			„	„	„	,42	„	„	„	„			
8			,53	, 30	, 7	,44	, 9	, 6	„	„			
8 1/2			,55	„	„	„	„	„	„	„			
9			,57	, 1	, 8	„	„	„	, 2	— 2			
9 1/2			,59	„	„	,45	„	„	„	„			
10			31,63	0,632	1,249	+1,45	0,029	0,646	0,603	— 1		∠0,02	

Akkum. I = 1,999 V. Platinelektroden = 0,728 V. Temp. 22 °C. Brücke II = 40 cm.

Zeit Min.	Klemmspannung cm	Klemmspannung V.	Anodenpotential cm	Anodenpotential V.	Anodenpotential p-A	Kathodenpotential cm	Kathodenpotential V.	Kathodenpotential p-K	p-A −p-K V.	△ gegen Klemmspg. mv	Galvanom. Ausschlag	△d. Norm.-Elektroden cm	Bemerkungen
0	39,97	0,799	13,94	0,279	0,896	−26,51	−0,529	0,087	0,809	+ 10	24,0	14,95	Bzgl. des — - Zeichens vgl. vorher.
5″	40,24	0,804	30,04	,600	1,217	− 7,45	−0,149	,468	0,749	− 55	6,—	3″ 9,93	
10″	,34	, 6	36,54	,730	1,347	− 3,50	−0,070	,547	0,800	− 6	2,5	7,00	
1/4′	,39	, 7	37,74	, 54	, 71	− 2,10	, 42	, 65	, 6	− 1	2,0	0,60	
1/2	,44	, 8	39,04	, 80	, 97	− 1,25	, 25	, 92	, 5	− 3	1,8	0,10	Kathode wird zum Schluss dunkler anscheinend durch einen leichten dunkeln Belag, der nach einiger Zeit verschwunden ist.
3/4	„	„	40,54	,810	1,427	− 0,65	, 13	,605	, 22	+ 14		„	
						55″ 0,00	− 0,000	,617	, 20				
1	„	„	41,04	, 20	, 37	—	—	—		+ 12			
						1¼ +0,20	+ 0,004	,621	, 20				
1 1/2			,44	, 28	, 45	+ 0,50	, 10	, 27	, 18	+ 10			
2			,59	, 31	, 48	,75	, 15	, 32	, 16	+ 8			
2 1/2			,72	, 4	, 51	,90	, 18	, 5	„	„			
3			,79	, 5	, 52	+ 1,00	, 20	, 7	, 15	+ 7			
3 1/2			,86	, 7	, 4	,05	, 1	, 8	, 16	+ 8			
4			,91	, 8	, 5	,10	, 2	, 9	„	„			
4 1/2			,96	, 9	, 6	,15	, 3	, 40	„	„			
5			„	„	„	,20	, 4	, 1	, 15	+ 7			
5 1/2			42,04	, 40	, 7	,25	, 5	, 2	„	„			
6			, 6	, 1	, 8	,28	, 6	, 3	„	„			
6 1/2			,12	, 2	, 9	,30	„	„	, 16	+ 8			
7			,14	„	„	,34	, 7	, 4	, 15	+ 7			
7 1/2			,16	, 3	, 60	,36	„	„	, 16	+ 8			
8			,19	„	„	„	„	„	„	„			
8 1/2			,21	, 4	, 61	,41	, 8	, 5	„	„			
9			,23	„	„	„	„	„	„	„			
9 1/2			,25	, 5	, 62	,45	, 9	, 6	„	„			
10			42,27	0,845	1,462	+ 1,47	+0,029	0,646	0,816	+ 8			

Akkum. I = 1,999 V. Platinelektroden = 0,713 V. Temp. 21 °C. Brücke II = 50 cm.

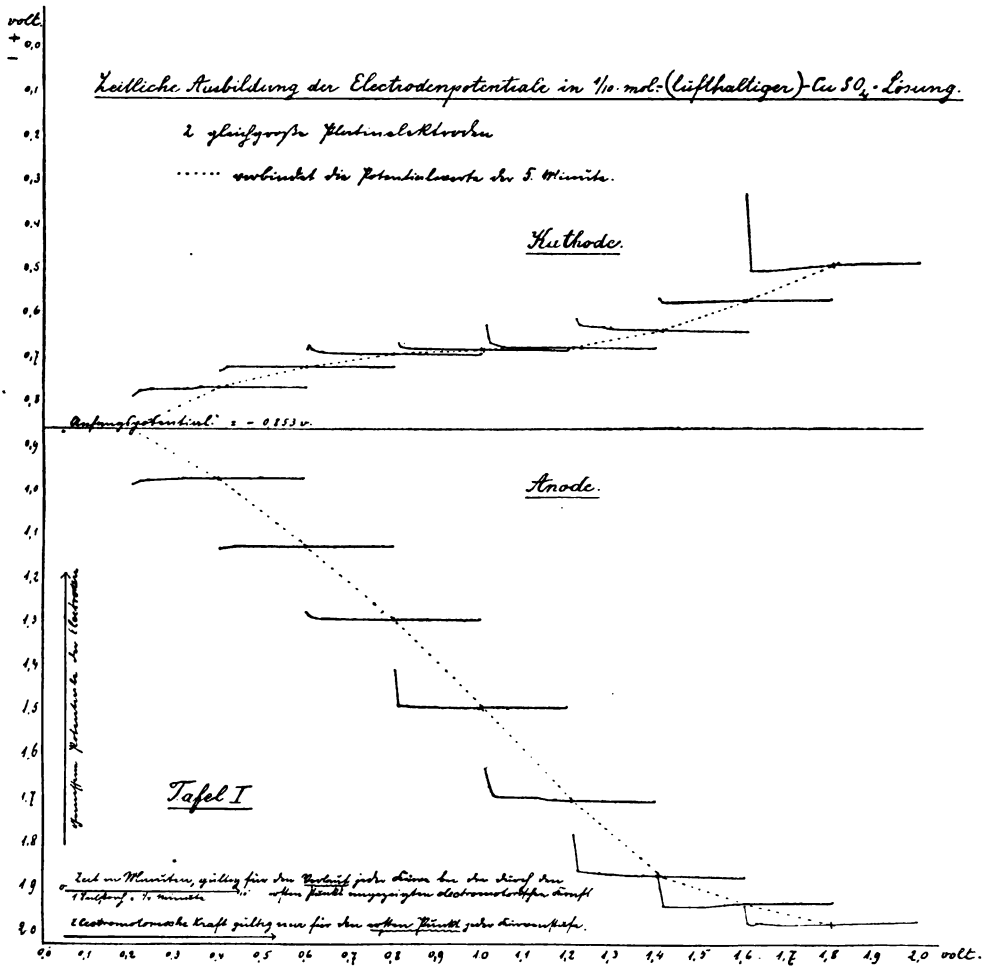
0	48,57	0,971	18,96	0,379	0,996	− 8,45	0,169	0,448	0,548	—423	29,0°	19,20	An der Kathode erscheint ein dunkler, pulvriger Belag, der nicht von selbst verschwindet, sondern durch anodische Stromarbeit entfernt wird.
3″	—	—	40,04	0,800	1,417	—	—	—	—	—		2″ 10,00	
												5,00	
5″	50,37	1,007	45,05	,901	,518	− 2,50	0,050	0,567	0,951	− 56		4″ 3,00	
												1,50	
10″	,52	1,010	48,06	, 61	, 78	− 1,25	0,025	0,592	0,986	− 24	1,5°	0,50	
1/4′	„	„	,96	, 79	, 96	12″−0,10	0,002	0,615	0,081	− 29		0,25	
						—	—	—	—	—			
1/2	„	„	50,67	1,013	,630	20″+0,90	0,018	0,635	1,005	− 5			
						—	—	—	—	—			
3/4	„	„	51,44	, 28	, 45	+ 1,00	0,019	0,636	1,009	− 1			
1	„	„	,68	, 33	, 50	,15	0,023	, 40	, 10	± 0			NB! Der niedere Wert des „Anfangspotentials" könnte daher rühren, dass vom vorigen Versuch her nicht mehr sichtbare Spuren des dunklen Anfluges noch haften blieben.
1 1/2			,93	, 8	, 5	,20	, 4	, 1	, 14	+ 4			
2			52,05	, 40	, 7	,40	, 8	, 5	, 12	+ 2			
2 1/2			,09	, 1	, 8	,55	, 31	, 8	, 10	± 0			
3			—	—	—	,62	, 2	, 9	—	—			
3 1/2			,23	, 4	, 61	,70	, 4	, 51	„	„			
4			—	—	—	,72	„	„	—	—			
4 1/2			,33	, 6	, 3	,76	, 5	, 2	, 11	+ 1			
5			, 9	, 7	, 4	,80	, 6	, 3	„	„			
5 1/2			„	„	„	„	„	„	„	„			
6			,44	, 8	, 5	„	„	„	, 12	+ 2			
6 1/2			, 7	, 9	, 6	,82	„	„	, 13	+ 3			
7			, 9	„	„	,85	, 7	, 4	, 12	+ 2			
7 1/2			„	„	„	,88	, 8	, 5	, 11	+ 1			
8			,52	, 50	, 7	„	„	„	, 12	+ 2	0,7		
8 1/2			, 9	, 1	, 8	„	„	„	, 13	+ 3			
9			52,60	1,051	1,468	+ 1,90	0,038	0,655	1,014	+ 4			
9 1/2			—	—	—	—	—	—	—	—			
10			—	—	—	—	—	—	—	—		0,00	

Akkum. I = 1,996 V. Platinelektroden = 0,722 V. Temp. 20° C. Brücke II = 60 cm.

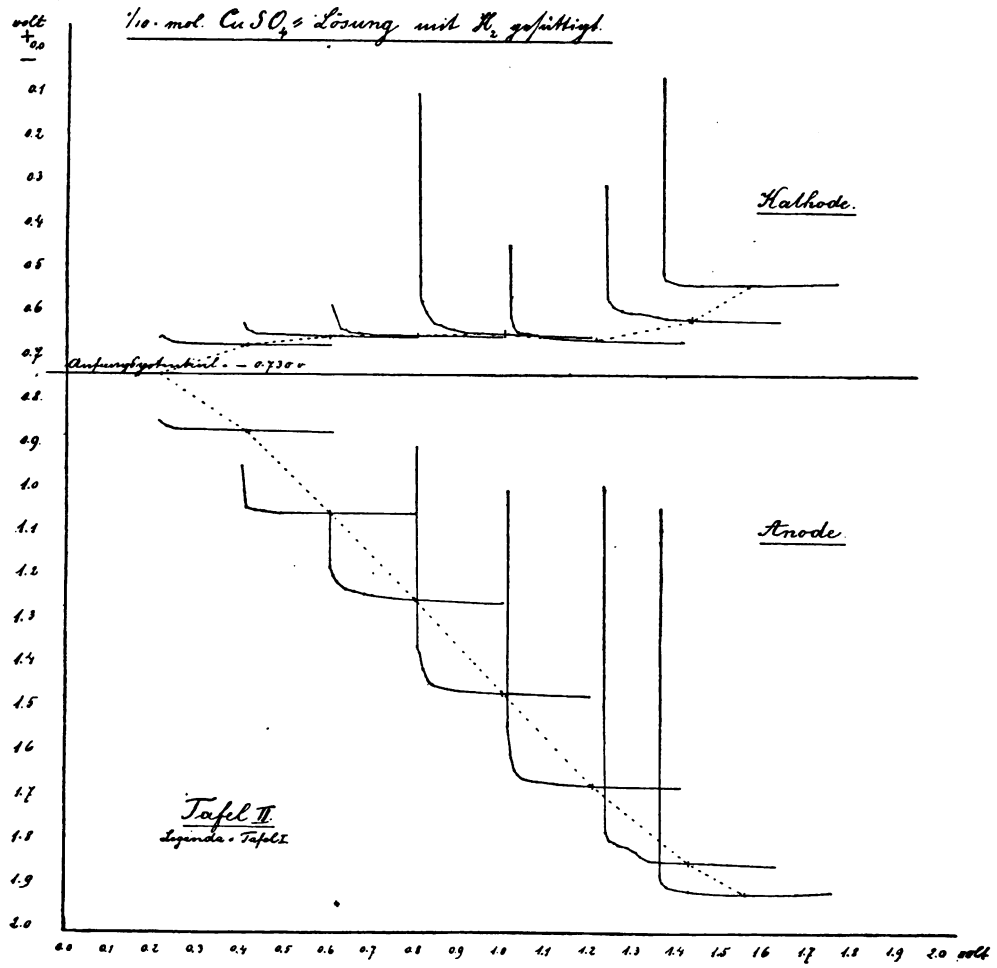
Zeit	Klemmspannung		Anodenpotential			Kathodenpotential			p·A −p·K	△ gegen Klemmspg.	Galvanom. Ausschlag	△ d. Norm.-Elektroden	Bemerkungen
Min.	cm	V.	cm	V.	p·A	cm	V.	p·K	V.	mv		cm	
0	60,83	1,214	18,46	0,368	0,985	−15,70	0,313	0,304	0,682	−532	32,6	25,00	Kathode blank, Farbe unsicher.
3″	—	—	40,04	,799	1,416	− 7,45	,149	,468	0,948	—	—	2″ 17,00 15,00	
5″	61,54	, 28	45,04	,899	,516	− 4,72	,094	,523	0,993	−235	—	5,00	
10″	, 7	, 9	56,69	1,132	,749	− 3,20	, 64	, 53	1,196	− 33	4,0	1,00	
1/4′	, 8	„	57,79	, 53	,771	− 2,50	, 50	, 67	1,204	− 25	3,0	0,65	
1/2	„	„	58,66	, 71	,788	− 2,00	, 39	, 77	, 11	− 18	„		
3/4	„	„	59,00	, 77	,795	− 1,80	, 6	, 81	, 4	− 15	„		
1			,27	, 83	,800	,68	, 4	, 4	, 6	− 13			
1 1/2			,57	, 89	, 06	,32	, 26	, 90	„	„			
2			,95	, 96	, 14	− 0,83	, 17	,601	, 3	− 16			
2 1/2			60,60	1,210	, 27	,60	, 2	, 6	, 21	− 8			
3			,88	, 5	, 32	,43	,008	, 9	, 3	− 6			
3 1/2			61,01	, 8	, 5	,32	, 6	, 11	, 4	− 5			
4			,11	, 20	, 7	,24	, 5	, 2	, 5	− 4			
4 1/2			,20	, 2	, 9	,20	, 4	, 3	, 6	− 3			
5			,28	, 3	, 40	,11	, 2	, 5	, 5	− 4			
5 1/2			,37	, 5	, 2	, 5	, 1	, 6	, 6	− 3			
6			,39	„	„	5 1/4 0,00	0,000	, 7	, 5	− 4			
6 1/2			—	—	—	—	—	—					
7			,46	, 7	, 4	—	—	—					
7 1/2			,51	, 8	, 5	—	—	—					
8			,54	„	„	—	—	—					
8 1/2			,57	, 9	, 6	—	—	—					
9			,63	, 30	, 7	9 1/4 + 0,05	0,001	0,618	1,229	+ 0			
9 1/2			,66	, 1	, 8	+ „ 0,07	„	„	1,230	+ 1			
10			61,66	1,231	1,848								

Akkum. I = 1,986 V. Platinelektroden = 0,740 V. Brücke II = 70 cm.

0	68,50	1,360	21,47	0,425	1,042	−27,83	0,553	0,064	0,978	−392	51,5	29,5	Auf der Kathode blankes Kupfer.
3″			2″ 55,58	1,103	1,720								
			61,10	1,213	1,830	− 7,44	0,148	0,469	1,361	+ 1	—		
5″			62,48	1,241	1,858	− 5,94	0,118	0,498	, 59	− 1	—		
10″			63,65	1,264	1,881	− 5,67	, 3	0,505	, 76	+ 16	10,0	?	
1/4′			63,82	, 7	, 4	,22	0,104	, 14	, 70	+ 10	8,0		
1/2			64,35	, 79	, 96	− 4,95	0,098	, 9	, 85	+ 25	7,0		
3/4			—	—	—	,85	, 6	, 21	—	—	—	?	
1			,64	, 84	,901	,70	, 3	, 4	, 77	+ 14	6,0		
1 1/2			,82	, 7	, 5	,62	, 2	, 5	, 80	+ 20	—		
2			,91	, 9	, 6	„	„	„	, 1	+ 21	—		
2 1/2			,92	, 90	, 7	„	„	„	, 2	+ 22	5,00		
3			„	„	„	,65	„	„	„	„	„		
3 1/2			65,03	, 2	, 9	„	„	„	, 4	+ „ 24	„		
4			,04	„	„	,66	„	„	„	„	„		
4 1/2			„	„	„	,69	, 3	, 4	, 5	+ „ 25	„ 5,00		
5			„	„	„	„	„	„	„	„			
5 1/2			„	„	„	,76	, 4	, 3	, 6	+ „ 26	„		
6			„	„	„	, 7	, 5	, 2	, 7	+ 27			
6 1/2			„	„	„	, 8	„	„					
7			,05	„	„	,82	, 6	, 1	, 8	+ „ 28			
7 1/2			„	„	„	, 6							
8			„	„	„	, 7	„	„	„	„			
8 1/2			„	„	„	, 7	, 7	, 0	, 9	+ „ 29			
9			,00	, 1	, 8	, 8	„	„	1,388	+ 28			
9 1/2			—	—	—	,90	„	„	„	„			
10			—	—	—	, 5	, 8	, 19	, 9	+ „ 29			
			64,97	1,290	1,907	− 4,97	0,098	0,519	1,388	+ 28			



Zeitliche Ausbildung der Electrodenpotentiale in 1/10 mol.-(lufthaltiger)-Cu SO4-Lösung.
2 gleichgroße Platinelektroden
····· verbindet die Potentialwerte der 5. Minute.
Kathode.
Anode.
Tafel I
volt.



Tafel II.
Legende s. Tafel I.

Nachwort.

In dem vorstehend Vorgetragenen sind viele offene Fragen aufgewiesen worden! Nur recht wenige fanden Beantwortung; bei einigen konnte wenigstens der Weg gewiesen werden, der voraussichtlich zur Antwort führt. Der Umfang des Gebietes, seine Schwierigkeiten und das lange fehlende Interesse für dasselbe, infolgedessen der Mangel einschlägiger Messungen, erklären dies zur Genüge. Vielleicht ist aber die Hoffnung nicht ganz unberechtigt, durch den Hinweis auf ein Arbeitsfeld, wo der wissenschaftlichen Forschung noch so reiche Ernte winkt, manchen angeregt zu haben, sich auf demselben zu versuchen und ihm durch die Sammlung des aufgefundenen Materiales, so lückenhaft sie auch geblieben ist, immerhin eine willkommene Grundlage zu bieten.

Im Text abgeschlossen 1. September 1900.

Urheber-Verzeichnis.

Abegg, R. 83
Altmann 32
Antony, U. u. G. Giglio 63
Archibald, E. H. 46, 90
Arons 32
Avery, S. u. B. Dales 64

Bancroft, W. D. 93
Battelli, A. u. A. Stefanini 55
Beetz 86
Bein, W. 46, 93
Bellati, M. u. S. Lussana 64
Bender Dr. u. Dr. Hobein 103
Berthelot, M. 33
Binder, F. 9, 14, 22
Binz, A. 69
— u. A. Hagenbach 69
Blake, J. 92
Le Blanc, M. 17, 92, 96, 100, 101, 102
— u. A. A. Noyes 37, 47, 56
Bodländer, G. 37
Bolton, W. 42, 44
Borchers, W. 6, 7, 23
Bose, E. 45, 92, 100, 101, 113, 114, 116
Bosi, J. 110
Bredig, G. 31, 51
— u. R. Müller v. Berneck 88
Bridgman 6, 7
Buchner, S., H. Steinach u. 21
Buff 97
Burch, J. J. 97

Calame, P. 46, 97
Cailletet u. Collardeau 33
Campetti, A. 93
Carey Lea 38
Caspari, W. G. 36, 91
Castner 8
Charpy, G. 52
—, H. Gautier u. 65
Chassy, A. 45
Coehn, A. 12, 27
— u. O. Lenz 7, 46
— u. A. Salomon 62
Coggeshall, G. W. 97
Cohen, E. 35, 37, 39, 44, 54
— u. C. van Eijk 54
Collardeau, Cailletet u. 33
Collins, E., W. Richards u. G. W. Heimrod 38, 45
Courant 47
Cowper-Coles 6, 12, 16
Crossley, Schuster u. 38
Crozier, A. Joannis u. 37

Dales B., S. Avery u. 64
Desolle 13, 15
Destrem, A. 52
Dietz, R., W. Dittenberger u. 30, 31
Dittenberger, W. u. R. Dietz 30, 31
Dolezalek, F., W. Nernst u. 88
Dudley, W. L. 32
Dumoulin 11

Edelmann, M. 83, 106
Edmé, E. Saint- 65
van Eijk, C., E. Cohen u. 54
Elbs, K. 88
Electrical-Copper-Company 11
Elmore 8, 9
Etard, A. 46

Fechner 86
Fernau, H. F. 56

Fleischmann, H. Stockmeeir u. 27
Fleurent 42
Foerster, F. 9, 10, 11, 45, 50, 55, 61, 62, 77, 88, 91
— u. O. Günther 56, 67, 68
— u. O. Seidel 12, 45
Fogh, S. 56
Franke, E. 46, 56, 63
Franklin, W. S., E. L. Nichols u. 65
Freudenberg, H. 27
Fromm, O., F. Mylius u. 7, 8, 39, 52, 68
Fuchs 86, 97

Gautier, H. 52
— u. G. Charpy 65
Garnier, J. u. M. Hillairet 64
Giglio, G., U. Antony u. 63
Glaser, L. 45, 77, 92, 97, 100, 101, 113, 114, 116
Gockel, A. 92
Goldschmidt, H. 27
Goodwin, H. M. 63
Graham 8
Graham-Otto (Michaelis) 53, 55, 64
Greene, W. H. u. W. H. Wahl 56
Gregor, Mac 90
Groll, F., H. Verwer u. 64
Günther, O., F. Foerster u. 56, 67, 68
Guntz 36, 55

Haas u. Oettel 8
Haber, F. 20, 23, 32, 33, 50, 63, 64, 66, 88
Hädrich, H. 55
Hagenbach, A., A. Binz u. 69
Hallock, W. 52
Heimrod, G. W., W. Richards, E. Collins u. 38, 45
Helmholtz, H. von 118
Hering, A. 15, 23
Heringa, Mulder u. 38
Herschkowitsch, M. 50, 52, 90
Herz, W. 63
Hicks u. O'Shea 64
Hillairet, M., O. Garnier u. 64
Himly 26
Hittorf, W. 17, 27, 37, 46, 49, 65, 85, 88, 90, 102
— u. H. Salkowski 28, 30
Hoepfner 8, 27, 56
Hoffmeister, H. 90
Hopfgartner, K. 90
Houllevigue, L. 50, 64, 65
v. Hübl 9, 10

Ilhiney, P. C. Mc. 28
Intosh, D. M. 93
Jahn, H. 94
Jarry, R. 37
Joannis, A. 45
— u. Crozier 37
Jones, H. C. 20

Kahle 36
Kahlenberg, L. 45, 55, 56
Kallir, J. 63
Kaselowsky, Roseleur- 23
Kauffmann, H. 88
Kay, Mac 90
Kiliani, H., W. v. Miller u. 81
Kistiakowsky, W. 35, 37, 63, 64
Klein 11, 53, 65
v. Klobukow, N. 81
Kohlrausch, F. 28, 30, 31, 52, 83, 93
Kollok Lilli S. 36
Konowalow, D. 37
v. Kowalewsky, W. 52
Krakau, A. 33
Krüger 23
Kümmel, G. 68, 93
Küster, F. 42, 66
— u. H. v. Steinwehr 38
— u. A. Thiel 38, 64

Langbein, G. 9, 11, 15, 16, 21, 26, 29, 32, 44
Laurie, A. P. 50
Lea, Carey 38
Lehmann, P. 56
Lenz, O. 64, 86
— A. Coehn u. 7, 46
— u. P. Soret 10
Ley 28
Liebenow, C. 92
v. d. Linde, H. 47, 61
Lippmann 96, 106
Löb, W. 88
Loeb, M. u. W. Nernst 38
Lohnstein, R. 67
Lonnes, C., F. Richarz u. 94

Lorenz, R. 90
Luckow 90
Lüpke, R. 94
Luther, R. 36, 111
Lussana, S. 93
Lussana, M. Bellati u. 64

Macaluso 118
Malmberg 42
Meister, Lucius u. Brüning 8
Meyerhoffer, W. 47
Michaelis (Graham-Otto) 53, 55, 64
v. Miller, W. u. H. Kiliani 81
Miolati, A. 31
— A. Werner u. 63
Mond, L., W. Ramsay u. J. Shields. 32, 33
Morgan, J. L. R. 37, 51
Müller, E. 88.
— v. Berneck, R. u. G. Bredig 88
Mulder u. Heringa 38
Muthmann, W. u. L. Stützel 46
Myers, J. M. 38
Mylius, F. u. O. Fromm 7, 8, 39, 52, 68

Nahnsen, G. 68
Nernst, W. 18, 50, 92
— u. F. Dolezalek 88
— M. Loeb u. 38
— u. A. M. Scott 32
Neumann, B. 6, 17, 20, 46, 91
— G. u. F. Streintz 88
Nichols, E. L. u. W. S. Franklin 65
Noyes, A. H., M. Le Blanc u. 37, 47, 56
Nussbaum (Anm. 2) 14

Oettel, Haas u. 8
Ogg, A. 51, 92
Ostwald, W. 3, 17, 18, 85, 87, 88, 94, 106

Peters, F. 3, 23
— R. 63, 64
Petersen, E. 27, 28, 38, 55
Pfanhauser 22, 27, 30, 34, 35, 44, 45, 49, 51, 53, 54, 61, 66, 67, 94
Pfeifer, F. 55
Poggendorf 49, 86

Ramsay, W., L. Mond-, u. J. Shields 32, 33
Raschig, F. 26
Regelsberger 88
Reychler, A. 37, 47
Richards, W. 97
— E., Collins u. G. W. Heimrod 38, 45
Richarz, F. 94
— u. C. Lonnes 94
Richter, K. 16, 23
Rieder, J. 15
Rösing, B. 12
Roseleur-Kaselowsky 23
Roszkowski, J. 91

Saint-Edmé, E. 65
Salkowski, R., W. Hittorf u. 28, 30
Salomon, A., A. Coehn u. 62
Salvadori 47, 63
Schaschl, J. 23
Schaum, K. 64
Schnabel, C. 6, 23
Schönbein, C. F. 85
Schoop, P. 67
Schottländer, P. 26
Schrader, A. 90
Schuckert u. Co. 88
Schuster u. Crossley 38
Scott, A. M., W. Nernst u. 32
Seidel, O., F. Foerster u. 12, 45
O'Shea, Hicks u. 64
Shields, J., L. Mond, W. Ramsay u. 32, 33
Siemens u. Halske 5, 68
Silow, P. 52
Société des Cuivres de France 11, 12
Soret, P., O. Lenz u. 10
Spring, W. 39, 52
v. Stackelberg, E. 90
Stefanini, A., A. Battelli u. 55
Steinach, H. u. G. Buchner 21
v. Steinwehr, H., F. Küster u. 38
Stockmeier, H. 22, 24, 27, 44, 76
— u. Fleischmann 27
Strecker, O. u. H. 88
Streintz, F., G. Neumann u. 88
Stützel, L., W. Muthmann u. 46
Sulč 38

Tacony Iron and Metal Comp. 53
Tafel, J. 88
Tamman, G. 94
Taucher, K. 23, 68
Thiel, A., F. Küster u. 38, 64

Thofehrn, A. 8
Thoma, M. 33, 60, 64, 88
Thum 5
Toepffer, H. W. 50, 66
Tommasi 6, 8, 88
Traube, M. 94
Trautmann, H. u. Co. 13
Trevor, J. E. 46

Ulke, T. 6, 62, 46
Ullmann 45

Verwer, H. u. F. Groll 64
Vogel, E. 61, 66
— F. 27
Vortmann 62
Votoček, E. u. E. Zenišek 88

Wagner, J. 31
Wahl, W. H., W. H. Greene u. 56
Walden, P. 49. 51
Waller, A. 78
Werner, A. u. A. Miolati 63
Wiedemann, G. 3, 10, 38, 39, 55, 60, 63, 85, 86, 97, 103, 118
Winkler, C. 62
Winteler, P. 60, 64
Wohlwill, E. 28, 45

Zenišek, E. u. E. Votoček 88.

Sach-Verzeichnis.

Abgüsse 13
Ablösung v. Galvanos, hydraulische 14
„ „ „ d. Gasocclusion 15
Absilbern 91
Abstand der Elektroden 12. 49
Ätzung, elektrolytische 15
Aluminiumcyanide 54
Ameisensäure 36
Ampermeter 83
Anfangspotential 108. 110. 111. 113. 114
Anionen 87
Anlaufen 36
Anoden 14. 26. 32. 49. 61. 68. 70. 80. 91. 93
„ -potential 102. 110. 117
Antimonbäder 54. 78
„ , elektrolytisches 7
„ , explosives 55
Arbeiten, Einrichtung für galvanostegische 80
Arbeitsbedingungen 6. 8. 24
Arsenbäder 55
„ cyanide 55

Banknotendruck 63. 65
bewegliche Elektroden 5. 7. 9. 11. 12. 102
bewegter Elektrolyt 5. 7. 13. 103
„ „ , falsch 8
Bleibäder 56. 78
„ schwamm 56
Bleche, elektrolytische 4. 6
Bronze 14. 52

Chemischer Vorgang a. d. Elektroden 27. 31. 44. 61. 69. 85. 89. 98. 117. 119
Clichés 14. 15
Cyan 27

Drahtzieherei, Kupfer für 8
Drähte, elektrolytisch erzeugte 12
Diffusion 98. 101

Edelmetalle, Elektrolyse 5
Einrichtung f. galvanostegisch. Arbeiten 80
Eisenbäder 63. 78
Entfetten 82
Entladung 18. 69. 87. 89. 94
Elektroanalyse 24. 27. 38
Elektrodenabstand 12. 49
„ , bewegliche 5. 7. 9. 11. 12. 102
„ , erwärmte 10. 12
„ halter 81
„ metall, Einfluss 69. 88. 102
„ vorgang 27. 31. 44. 61. 69. 85. 89. 98. 102. 117
Elektrolyt, bewegter 5. 7. 11. 12. 102
„ , erwärmter 5. 12. 39. 49. 82
„ zustand 84
Elektrolytische Ätzung 15
Elektrometallurgie 5
„ meter 86. 97
Elektromotorische Kraft 96. 110
Elmoresches Verfahren 9
Erwärmung der Elektroden 10. 12
„ des Elektrolyten 5. 12. 39. 49. 82

Faradaysches Gesetz 87
Fällungsdruck 111
Färbungen 29. 49. 56. 60. 64. 79
Ferrosiliciumanoden 27
Fett, Einfluss 11
Formen für Galvanoplastik 13
Fuchs'sche Methode 86. 97

Galvanisieren 13
Galvanobronzen 12. 14
„ plastik 1. 4. 12
„ stegie 1. 4. 15. 19. 21
„ stegische Bäder, Unterschied 15. 17
„ „ Einrichtung 80
„ technische Handbücher 21—24
Gasaccumulator 33
„ gehalt v. Metallen 10. 31. 32. 33. 60. 64. 94. 97. 102. 111. 113
Gelatine, Einfluſs 11
Geschichtliche Angaben 21. 23
Glaswannen 82
Goldbäder 25. 76
„ chloride 28
„ fällung 27
„ laugen 5
„ grünes, rosa, rotes 50
„ scheidung 5. 28
Goldschmidtsches Verfahren 27
Grenzschicht 89. 95. 97. 101. 103. 111

Handanode 13
„ bücher, galvanotechnische 21—24
hydraulische Ablösung 14
Hyrolyse 28. 31. 35. 49. 55. 56. 63. 65
Hydroxyljon 94

Indigoreduktion 69
intermittierender Strom 12
Ionen 18. 70. 87. 89 92. 94. 97. 99. 111. 117
„ konzentration 19. 20. 51. 60. 73. 111
„ reaktion 18. 69. 73. 89. 94. 117

Kapillarelektrometer 97. 106. 110
Kathodenbleche 80
„ , bewegliche 5. 9. 11. 102
„ , erwärmte 12
„ potential 50. 90. 93. 102. 110. 113
„ scheiben 5
Kationen 87
Kautschuk 11
Knallgold 26
Kobaltbäder 57. 78
Kohleanoden 27. 62
Kohlensäure 35
Komplexe Salze 18. 37. 42. 57. 64
Kratzbürste 80
Kunstgalvanos 4. 12. 23
Kupferbäder 10. 39. 77
„ chloride 7. 46
„ cyanide 42. 44. 49
„ drähte 8. 12
„ nach Elmore 9
„ galvanoplastik 9. 12
„ gewinnung 6
„ legierungen 39. 47
„ raffination 6
„ salze, organische 44
„ sulfatlösungen 45. 111. 114
„ auf Schiffsrümpfe 16
Kurven 112. 113. 115. 128

Lactatbäder 75
Lactate 76
Ladung der Ionen 87. 88. 95
Legierungen 12. 14. 29. 32. 46. 49. 53. 63. 108
„ , Theorie der Abscheidung 50
Leitend machen von Formen 13
Lösung, anodische 91
Lösungstension 18

Matrizen 4. 14
Messingbäder 47. 51. 78
Meſsinstrumente 83
„ methoden 96
„ strom 109
Metallabscheidung 90
„ lösungen nach Bredig 31
„ schwamm 38. 46. 68. 74
Metallurgie, nasse 6
Metronom 109
Molekularer Zustand 89. 94

Nebenreaktionen 88. 100
Nickelbäder 21. 55. 57. 78
„ cyanide 61
„ raffination 7
Nobilische Ringe 56
Normalbad 25
„ elektrode 97. 104. 115
„ element 107

Occlusion 10. 15. 31. 33. 60. 64. 102. 113
Öl 11

Organische Salze 42. 44. 46. 76
„ Stoffe 11

Palladiumbäder 29. 32
„ wasserstoff 33
Passivität 65. 85
Pflanzen, Galvanisierung 13
Platinanoden 27
„ bäder 29. 77
„ chloride 28. 30
„ elektroden 32. 108. 114. 118
„ „ einschmelzen 108
„ membran 32
„ salze 30. 75
„ schwamm 31
„ wasserstoff 32
Plattierung 15
Polarisation 5. 12. 32. 61. 85. 102
Polierstahl 80
Polymerisation v. Cyan 27
Potentialdifferenz 17. 38. 50. 61. 90. 93. 96. 99. 104. 106
Primärstrom 106. 109

Quecksilber 92. 94

Raffination v. Gold 5
„ „ Kupfer 6
„ „ Nickel 6. 46
„ „ Zink 7
Reaktionsgeschwindigkeit 97
Reduktion v. Indigo 69
Rennuhr 104. 109
Reststrom 96. 107
Rezepte 5. 7
Rührvorrichtung 5. 7. 103

Säuerung 10
Scheibenkathoden 5
Scheidung 5
Schiffsrümpfe verkupfern 16
Schleifmaschine 80
Schmelzglas 108
Schwamm 38. 68. 74
Silberbäder 16. 20. 33. 77
„ salze 37. 38
„ scheidung 5
„ subhaloide etc. 36
„ superoxyd 38
Spannung 6. 13. 50
Spannungsreihe 17. 18. 27. 49. 57
Stahlanoden 26
„ ätzung 15
Stromdichte 6. 10. 49. 118. 119
„ leitung 19. 87. 90
„ stärke 115
„ stofs 86. 96. 102. 107. 112
„ , variierter 12. 16. 62

Tabellen 120—127
Tauchelektrode 83
Tiere galvanisieren 13

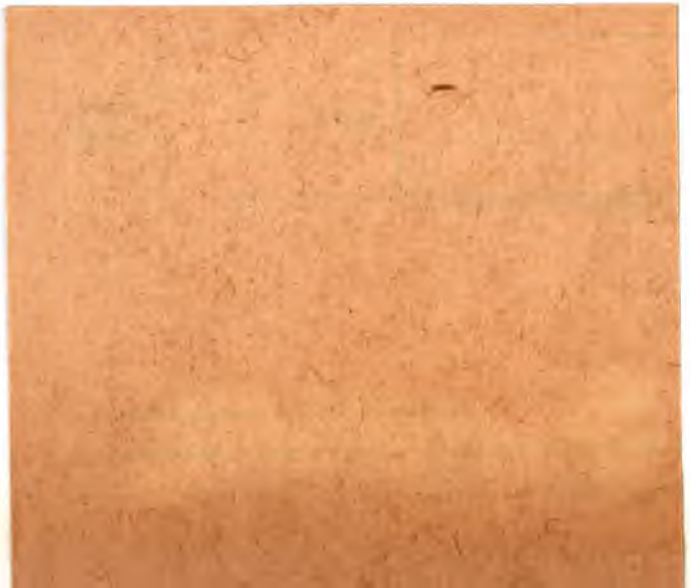
Überführung 46
Universalgestell 81
Umwandlungspunkt 39

Variierter Strom 12. 16. 62
Veredelung v. Metallen 17
Voltameter 20. 38. 88
Voltmeter 83

Walkplatte 11
Wanderungsgeschwindigkeit 93. 99
Wasserstoff 94. 113
Wechselstrom 12
Wienerkalk 82

Zersetzungsspannung 38. 92. 99. 115. 117
Zinkbäder 66. 78
„ cyanide 49
„ gewinnung 6. 7
„ schwamm 68
Zinnbäder 52. 78
„ cyanide 53

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.



Chem 3609.01.9
Die Elektrolyse wassriger Metallsa
Cabot Science
003404061
3 2044 091 942 821